C H E M I A   D L A   C I E B I E

STEFAN SĘKOWSKI

PIERWIASTKI W MOIM LABORATORIUM

Wydanie trzecie poprawione



Warszawa 1989
WYDAWNICTWA SZKOLNE i PEDAGOGICZNE

Okładkę projektował
Juliusz Rybicki

Ilustracje wykonali
Stanisław Kozaczyński
Jan Giżycki

Redaktor
Jadwiga Sobczak

Redaktor techniczny
Mariola Kaszkowiak

Korektor
Irena Kmiotek

ISBN 83-02-03720-6

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne — Warszawa 1989
Wydanie trzecie poprawione. Nakład 29 860+140 egz. Ark. druk. 8,125/32
wyd. 11,25. Oddano do składania 04.12.1987 r. Podpisano do druku 09.12.1988 r.
Druk ukończono w styczniu 1989 r. Zam. nr 4182/1332
Papier offset. kl. V, 70×100 cm, 80 g
Skład fotograficzny „Lasercomp" MOiW-„15"
Zakłady Graficzne im. KEN w Bydgoszczy, ul. Jagiellońska 1



ZAMIAST WSTĘPU

Spotykamy się już po raz ósmy. No, może nie dokładnie po raz ósmy, bo po pierwsze, może nie znasz wszystkich książeczek z serii ,,Chemia dla Ciebie'', a po drugie, niektóre pozycje z tej serii, jako Twoim zdaniem dla Ciebie nieinteresujące, bądź zbyt dziecinne, po prostu tylko przekartkowałeś.

Tak czy inaczej, z racji naszych kilku spotkań, znamy się już na tyle dobrze, że możemy otwarcie porozmawiać.

O czym?

Oczywiście o chemii i o doświadczeniach.

Obecną książeczkę zatytułowałem *Pierwiastki w moim laboratorium*. Wynika stąd jasno, że aby eksperymentować z różnymi pierwiastkami, musisz je mieć w swoim laboratorium. Wychodząc z tego właśnie założenia, zebrałem wiele listów od Ciebie i Twoich Kolegów, dotyczących właśnie otrzymywania różnych związków, i tak narodziła się tematyka tej książeczki. Starałem się w niej przekazać Ci garść informacji o 24 pospolitych pierwiastkach i o ich związkach, ze szczególnym uwzględnieniem otrzymywania różnych preparatów, no i wykonywaniem z nimi ciekawszych doświadczeń. W sumie każdy rozdział poświęcony jest jednemu pierwiastkowi i stanowi odrębną, samodzielną całość.

W tym miejscu muszę podkreślić, iż pisząc tę książkę założyłem, że:

Wiesz: co to są jony, dysocjacja, wodór *in statu nascendi* itd. Jednym słowem założyłem, że znasz już abecadło chemiczne.

Umiesz: odróżnić kwas od wodorotlenku, umiesz sączyć, destylować, krystalizować, przemywać osad przez dekantację, sporządzać roztwory czy suszyć osady, czyli znasz czynności wchodzące w zakres elementarza chemika-eksperymentatora.

Masz: oprócz wielkiej niecierpliwości i bezmiernego ładunku dobrych chęci, chociażby zalążek własnego laboratorium, bo co tu długo tłumaczyć, że lont zamókł, skoro w ogóle nie było armat.

Będziesz: respektował podane w książeczce wskazówki i wprost **rygorystycznie przestrzegał bezpieczeństwa pracy.** W czasie wykonywania doświadczeń będziesz niejednokrotnie operował substancjami palnymi, żrącymi, szkodliwymi dla zdrowia. A więc zaistnieje pewne ryzyko. Rzecz w tym, aby to ryzyko sprowadzić do minimum. Jest to na pewno realne, trzeba tylko opanować wrodzone lenistwo, zamiłowanie do prowizorek, „śmiecioplastyki" i zrezygnować z zasady najpierw zrobić, potem pomyśleć.

Ryzyko tylko wówczas spadnie do minimum, jeżeli rygorystycznie i z żelazną konsekwencją przestrzegać będziesz wszelkich podawanych środków bezpieczeństwa.

Dopomożesz mi: udowodnić całemu otoczeniu, że można eksperymentować bez wybuchów, zatruć, i pożarów. Jestem szczery i przyznaję, że wcale nie żałuję Twoich poparzonych palców czy dziur w ukochanych dżinsach. Ale musisz stale pamiętać, że najmniejsze Twoje potknięcie czy najbłahszy nawet wypadek, to nie tylko sprawa Twego bezpieczeństwa, ale również przysłowiowa woda na młyn przeciwników eksperymentu.

Bądź więc solidarny, nie dawaj broni do rąk naszych nieprzyjaciół. A raczej odwrotnie — swą staranną pracą udowodnij otoczeniu, że eksperymentowanie chemiczne nie jest wcale niebezpieczniejsze od radioamatorstwa, metaloplastyki, rzeźbiarstwa czy każdego modelarstwa.

Temu, jak zorganizować i w co wyposażyć własne laboratorium, poświęcone zostały oddzielne książeczki — *Moje laboratorium cz. I* i *cz. II,* które nazwałbym abecadłem chemika amatora.

Zwykłą koleją rzeczy po nauce abecadła przychodzi czas na opanowanie czytania i pisania. Jednym z podręczników do nauki chemicznego czytania jest leżąca przed Tobą książeczka.

Jeżeli jednak czytając ją natrafisz na trudności w pracy, to radzę sięgnij jeszcze raz po owe abecadło — *Moje laboratorium.* Przypomnienie sobie dawnych pojęć i czynności nie jest wcale hańbą, lecz wręcz przeciwnie, dowodem dojrzałości i roztropności.

Na zakończenie jeszcze raz apeluję, abyś swą ostrożną pracą stał się ambasadorem bezpiecznego eksperymentu chemicznego. Wierzę, że mogę na Ciebie liczyć w tej materii i że pomożesz mi, i co najważniejsze — początkującym chemikom, którzy dopiero torują sobie drogę do założenia własnego laboratorium.



Sb ANTYMON

Stibium

Gęstość
6,68 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
630,5°C; 903,5 K	1380°C, 1653 K

Wartościowość
III, V

Opowieść z dawnych czasów

Wśród chemików z pokolenia na pokolenie przekazywane są liczne opowieści, dotyczące różnych odkryć i zdarzeń. Jedna z nich, dotycząca pochodzenia nazwy

bohatera naszego rozdziału, metalu — antymonu, sięga aż XV wieku.

Otóż, zgodnie z tym podaniem, w wieku XV żył we Francji przeor klasztoru Św. Piotra, Bazyli Valentine. Zacny ten mnich, trudniący się namiętnie doświadczeniami alchemicznymi, zużyte i przebadane próbki wyrzucał wprost przez okno do zagrody, w której hodowane były świnie. Jako baczny obserwator zauważył on, iż po okresie, gdy eksperymentował z antymonem, świnie zjadające wyrzucone próbki znacznie przybierały na wadze. Wobec tego przeor postanowił dodać związków antymonu do jedzenia również i swoim mnichom, aby i oni poprawili się po długotrwałych postach.*

Przypuszczalnie dawka musiała być jednak zbyt duża, gdyż wszyscy zakonnicy zmarli. Właśnie od tego zdarzenia ma jakoby pochodzić nazwa antymonu, która z francuska brzmi *antimoine*, czyli środek przeciwko mnichom.

* * *

Po tym wstępie zajmiemy się już teraz na serio poznaniem ważniejszych właściwości tego pierwiastka.

Pierwsza wiadomość, jaką pragnąłem Ci przekazać to to, że już 1 % dodatek antymonu zwiększa ogromnie twardość i wytrzymałość ołowiu i jego stopów. Właściwość ta jest już od wielu lat wykorzystywana np. w

---

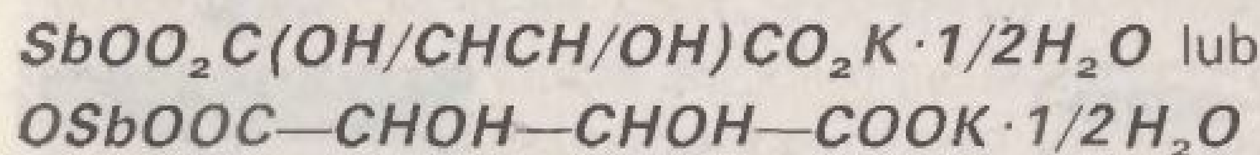
* Dziś już wiemy, że antymon, podobnie jak miedź, kobalt czy żelazo, należy do tzw. mikroelementów, koniecznych do normalnego rozwoju organizmów.

drukarstwie, do produkcji kabli i akumulatorów. Minimalny wprost dodatek antymonu do stopu drukarskiego cyna-ołów podnosi wybitnie jego twardość, a tym samym i żywotność czcionek. Również i ołowiane pancerze kabli, dzięki dodatkowi antymonu są o wiele wytrzymalsze i mechanicznie bardziej odporne.

Wyciągnąć stąd możemy prosty chyba wniosek, iż ołów „utwardzony" z dodatkiem antymonu może być bardzo cennym surowcem dla modelarzy i wszelkiego rodzaju majsterkowiczów.

Antymon metaliczny

Surowcami do otrzymania małej kuleczki metalicznego antymonu może być dowolny związek tego metalu w stanie stałym. Jednym z dość popularnych związków antymonu jest stosowany w medycynie ***winian antymonylo-potasowy:***



$$SbOO_2C(OH/CHCH/OH)CO_2K \cdot 1/2H_2O \text{ lub}$$
$$OSbOOC{-}CHOH{-}CHOH{-}COOK \cdot 1/2\,H_2O$$

zwany popularnie ***emetykiem.*** Emetyk tworzy dobrze rozpuszczalne w wodzie, bezbarwne kryształy.

W celu otrzymania próbki metalicznego antymonu 5 g emetyku zmieszaj dokładnie z 4 g *sody* — ***węglanu sodu*** Na_2CO_3. Mieszaninę tę wsyp do zagłębienia w węglu drzewnym, po czym skieruj na nią płomień dmuchawki.

Po paru minutach ogrzewania rozpocznie się proces redukcji, w wyniku którego otrzymasz kuleczkę metali-

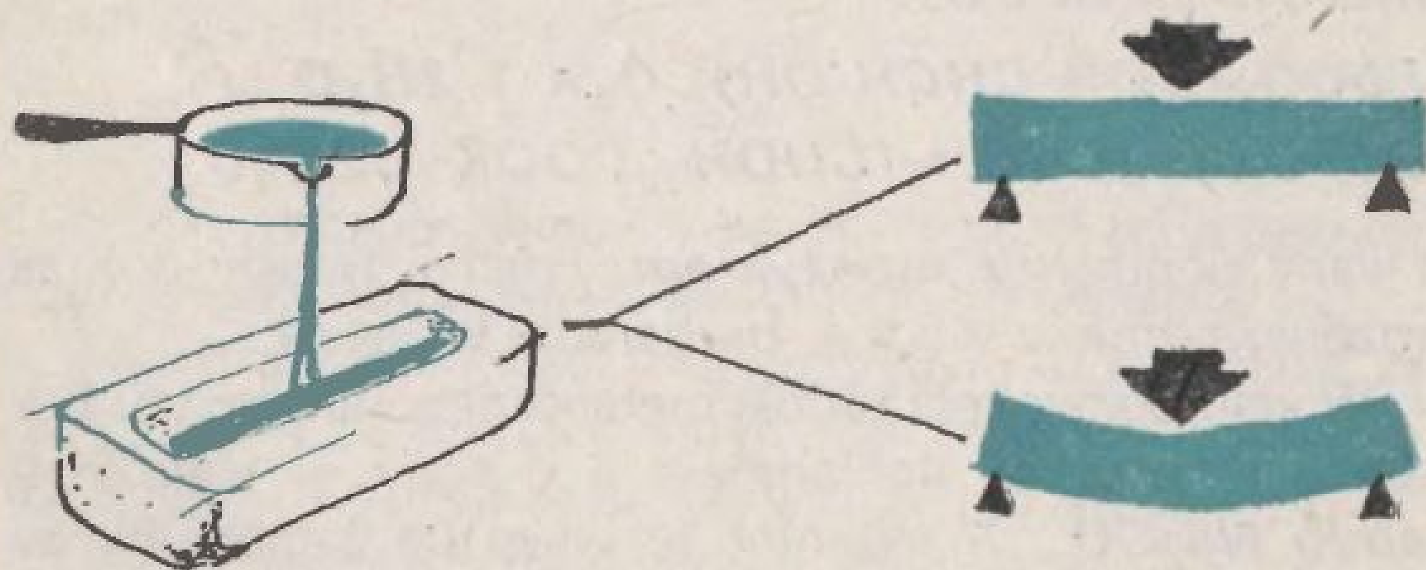
cznego antymonu. Jednocześnie na węglu zbierze się biały nalot. Stanowi go ***tlenek antymonu (III)*** Sb_2O_3. Tlenek ten powstaje wskutek częściowego spalania, czyli utleniania się antymonu.

Po ostudzeniu stwierdzisz, że wytopiona kuleczka jest twarda, ale bardzo krucha, gdyż uderzona młotkiem rozpada się na maleńkie kawałeczki.

W kawałku gipsu lub gliny wykonaj płytkie korytko. Posłuży Ci ono do odlania z ołowiu cienkiej, półokrągłej beleczki.

Po odlaniu takiej beleczki z czystego ołowiu, zważ ją i odłóż na później do celów porównawczych.

Z kolei odważ taką samą ilość czystego ołowiu po czym wrzuć go do metalowego naczynka i stop. Następnie dodaj do niego 1—2% metalicznego antymonu, po czym całość jeszcze ogrzewaj i mieszaj. Tak otrzymany stop wlej do korytka.



Po skrzepnięciu i ostudzeniu mamy już dwie beleczki; jedną wykonaną z czystego ołowiu, zaś drugą ze stopu ołów-antymon. Ponieważ kształtem są one do siebie

bardzo zbliżone, możemy więc łatwo porównać ich twardość, a przede wszystkim odporność na zginanie.

Spróbuj po prostu zgiąć jedną i drugą beleczkę w ręku. Różnica jest łatwo wyczuwalna, prawda?

Jeszcze innym, względnie dostępnym, źródłem antymonu mogą być jego stopy. Zapamiętaj sobie, że antymon w ilości 6:10 wchodzi w skład stopów, z których wykonywane są panewki silników samochodowych czy maszyn rolniczych. Sporo, bo aż 15% antymonu zawiera stop, z którego odlewane są czcionki drukarskie. Właśnie dla chemików amatorów ten stop zawierający ołów z dodatkiem 12—15% antymonu jest wprost wymarzonym surowcem.

Odpady stopu drukarskiego musisz możliwie dokładnie rozdrobnić, wsypać do dużej parowniczki i zalać stężonym ***kwasem siarkowym*** H_2SO_4. Teraz zawartość parowniczki ogrzewaj, stale mieszając. W wyniku zachodzących reakcji na dnie parowniczki zgromadzi się biały, nierozpuszczalny osad ***siarczanu ołowiu*** $PbSO_4$, natomiast zawarty w stopie antymon przejdzie do roztworu w postaci rozpuszczalnego ***siarczanu antymonu (III)*** $Sb_2(SO_4)_3$.

Aby z tego roztworu otrzymać metaliczny antymon, masz do wyboru dwie drogi:

— pierwsza to odparowanie do sucha, po czym stopienie tego osadu zmieszanego 1:1 z sodą na węglu drzewnym;

— druga to wstawienie do naczynia z roztworem $Sb_2(SO_4)_3$ kilku blaszek cynowych. Po 2—3 dniach zgromadzi się na dnie naczynia garstka ciemnego pyłu.

Będzie to czysty metaliczny antymon, wydzielony w roztworze redukującym działaniem cyny.

Dwa, a nawet więcej kolejnych związków antymonu

Mając próbkę metalicznego antymonu możesz się pokusić o otrzymanie dwu ważnych związków tego metalu, a mianowicie ***trójtlenku antymonu (III) Sb_2O_3, a następnie trójsiarczku antymonu Sb_2S_3.***

Zaczynamy od syntezy trójtlenku Sb_2O_3. W tym celu sporządź na sucho mieszaninę o składzie:

3,7 g drobno sproszkowanego antymonu Sb,
2,0 g azotanu potasu KNO_3,
1,7 g kwaśnego siarczanu potasu $KHSO_4$.

Otrzymaną mieszaninę wsypuj bardzo małymi porcjami do ogrzewanego do czerwoności tygielka porcelanowego.

W wyniku zachodzącej reakcji utleniania



$$2\,Sb + 3\,KNO_3 \rightarrow Sb_2O_3 + 3\,KNO_2$$

powstaje potrzebny nam trójtlenek antymonu.

Pytasz po co dodaliśmy $KHSO_4$, skoro nie wziął on udziału w reakcji?

Otóż dodany do mieszaniny kwaśny siarczan potasu rzeczywiście nie bierze bezpośredniego udziału w reakcji, lecz ją wybitnie przyspiesza, jest więc po prostu katalizatorem.

Gdy wsypiesz już ostatnią porcję mieszaniny, tygielek ogrzewaj przez 2—3 minuty, po czym studź go i zawartość wsyp do 15 cm^3 wody. Do wody tej dodaj przed tym szczyptę ***węglanu sodu Na_2CO_3***, po czym całość gotuj 5 minut często mieszając. Podczas gotowania rozpuszczeniu ulegną związki potasu, zaś czerwony osad trójtlenku antymonu (III) zgromadzi się na dnie.

Osad ten odsącz, przemyj parokrotnie na sączku gorącą wodą, po czym wysusz.

A teraz odrobinę czerwonego tlenku — Sb_2O_3 ogrzewaj silnie w tygielku. Po chwili zauważysz, iż uprzednio czerwony proszek stał się żółty. Otóż w temperaturze 656°C trójtlenek antymonu (III) zmienia barwę z czerwonej na żółtą. Przez długotrwałe ogrzewanie na powietrzu czerwonego Sb_2O_3 otrzymasz biały proszek Sb_2O_4.

Aby z kolei otrzymać trójsiarczek antymonu (III) Sb_2S_3, związek stosowany do wyrobu zapałek oraz różnych mieszanin pirotechnicznych, 3 g Sb_2O_3 rozpuścić w roztworze zawierającym 1 g kwasu winowego w 30 cm^3 wody. Po zmieszaniu dodawaj kroplami 5% HCl aż roztwór stanie się klarowny.

Tak otrzymany klarowny roztwór ogrzewaj, po czym nasyć go ***siarkowodorem H_2S****. Wytrąca się pomarańczowy osad Sb_2S_3. Osad ten odsącz, przemyj na sączku gorącą wodą, po czym susz na bibule.

---

* Z czego i jak wywiązywać siarkowodór przeczytaj dokładnie w rozdziale poświęconym siarce.

Tu chcę się z Tobą podzielić wiadomością (znając Twój zapał do kolorowych, efektownych doświadczeń), że naturalny trójsiarczek antymonu (III) zwany antymonitem, stosowany jest jako czerwony barwnik przy wyrobie gumy oraz w pirotechnice do barwienia płomieni.

I jeszcze — dodatek Sb_2S_3 do mieszanek zawierających związki strontu pogłębia krwistoczerwoną barwę płomienia oraz umożliwia otrzymywanie kaskad czerwonych iskier.

Skoro już jest mowa o antymonie, jego związkach i barwach, to pragnę Ci podać dwie ciekawostki.

Otóż ***trójchlorek antymonu (III), $SbCl_3$ i pięciochlorek $SbCl_5$*** są bezbarwne. Jednak oba te związki, mieszane razem, tworzą nietrwały brązowy ***czterochlorek antymonu (IV) $SbCl_4$***.

Dalej, czerwony ***trójjodek antymonu (III) SbI_3*** jest jaskrawoczerwony, jednak ogrzany do temperatury 95—100°C staje się zupełnie żółty. Co ciekawsze, reakcja ta jest odwracalna, czyli można ją przeprowadzać wielokrotnie.

„Spalanie" bez tlenu

Do wykonania tego doświadczenia musisz najpierw wywiązać gazowy chlor*. Zbieraj go jak zawsze do wysokiego wąskiego słoja szklanego nad stężonym wodnym roztworem NaCl.

---

* Z czego i jak wywiązywać chlor przeczytaj na stronie 74.

Po napełnieniu całego już cylindra chlorem zamknij go szklaną płytką, po czym w celu lekkiego ogrzania wstaw słój do naczynia z ciepłą wodą.

W tym czasie postaraj się jak najdrobniej sproszkować kawałeczek, ok. 0,2 g metalicznego antymonu.

Sproszkowany antymon wsyp do słoja z chlorem. Nastąpi od razu gwałtowna reakcja, której towarzyszy wydzielanie się ciepła i świecenie.

Ale te dwa objąwy są przecież typowe dla spalania ciał w tlenie — mówisz.

Tak, masz rację, ale tylko w mowie potocznej.

Zachodząca w słoju przemiana:



$$2\,Sb + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,SbCl_3$$

jest typowym przykładem nie tyle spalania, co szeroko pojętej reakcji utleniania...

Musisz bowiem zapamiętać, że utlenianie polega na oddawaniu elektronów. Oto atomy antymonu oddając każdy po trzy elektrony, przeszły w jony Sb^{3+}. Elektrony oddane przez antymon pobrały chlor i w wyniku reakcji:



$$Sb^{3+} + 3\,Cl^-$$

powstały cząsteczki $SbCl_3$.

Na dnie słoja w czasie tych naszych rozważań zebrało się nieco białej substancji. Jest nią oczywiście nasz ***trójchlorek antymonu (III)*** $SbCl_3$, który po pochłonięciu wilgoci z racji swej konsystencji zwany był przez alchemików masłem antymonawym. Uprzedzam Cię jednak, iż pomimo spożywczej nazwy $SbCl_3$, jak zresztą wszystkie związki antymonu, **jest dla zdrowia**

bardzo szkodliwy. Dlatego też w czasie doświadczeń z antymonem i jego związkami, musisz zachowywać szczególną ostrożność.

Może niekonsekwentne Ci się wyda to moje ostrzeżenie w zestawieniu z zastosowaniem emetyku w medycynie. Otóż, jest to sprzeczność tylko pozorna.

Wiele substancji, nawet bardzo silnie trujących, jak np. arszenik czy strychnina, w małych dawkach są cennymi lekami wzmacniającymi i pobudzającymi organizm. *Nie do Ciebie jednak należą próby zbadania* (tak jak i nie należały do przeora francuskiego), *przy jakiej dawce lekarstwo jest już trucizną.*

Wykrywanie antymonu

Poznasz teraz bardzo prostą, a zarazem bardzo czułą metodę wykrywania antymonu, *metodę Marsha*. Istota tej metody polega na wytworzeniu ***antymonowodoru*** $\boldsymbol{SbH_3}$.

Otóż, jeżeli do naczynia, w którym wywiązuje się wodór *in statu nascendi*, dodasz jakikolwiek związek antymonu lub metal ten w postaci rodzimej, wówczas zawsze pocznie się tworzyć lotny antymonowodór — SbH_3.

W wyższych temperaturach antymonowodór ulega rozkładowi:



$$4\,SbH_3 \xrightarrow{temp.} 4\,Sb\downarrow + 6\,H_2\uparrow$$

jak widzisz z kierunku strzałek otrzymujesz metal i ulatniający się wodór.

Z kolei płomień antymonowodoru daje ciemny kopeć składający się głównie z wolnego antymonu.

Otrzymywanie z antymonowodoru wolnego metalu przez dysocjację termiczną, czy to poprzez niecałkowite spalanie, stanowi podstawę *metody Marsha.*

Aby przeprowadzić analizę tą metodą, musisz wykonać prosty przyrząd. Składa się on z dużej probówki zamykanej szczelnie korkiem gumowym, przez który przechodzi zgięta pod kątem prostym cienka rurka szklana.

Wylot tej rurki powinien być silnie zwężony i skierowany ku górze. Oprócz tego konieczne będą jeszcze dwie maleńkie probówki, buteleczki po penicylinie lub podobne.

Uwaga: *Doświadczenie to, z uwagi na wywiązywanie się* ***antymonowodoru, który jest silną trucizną,*** *możesz wykonywać jedynie na otwartej przestrzeni lub pod dobrze działającym wyciągiem.*

A teraz dużą, czystą i suchą probówkę zamocuj pionowo w łapce statywu, po czym wrzuć do niej 2—3 g drobnych kawałeczków cynku. Następnie daj 2—3 krople roztworu lub szczyptę dowolnego związku antymonu, wlej 10 cm^3 5% kwasu solnego, a wylot probówki zamknij szczelnie korkiem z przechodzącą przezeń rurką szklaną.

Teraz rozpocznie się burzliwa reakcja wywiązywania wodoru.

Musisz koniecznie odczekać minutę, aż wodór wyprze z probówki powietrze. Pamiętaj bowiem o tym, że wodór z powietrzem stanowi bardzo niebezpieczną mieszaninę wybuchową.

Aby się przekonać, czy całe powietrze zostało już wyparte z probówki, na pionowy wylot rurki nałóż maleńką probówkę lub buteleczkę po penicylinie, trzymaj ją około 30 sekund, po czym szybko wylot zbliż do płomyka palnika. Jeżeli buteleczka została napełniona czystym już wodorem, zauważysz tylko maleńki płomyk. Natomiast w przypadku, gdy buteleczka zawierać będzie jeszcze mieszaninę wodór-powietrze, usłyszysz małą niegroźną „eksplozję". Świadczy ona o tym, iż z probówki nie zostało jeszcze wyparte całe powietrze.

Próby tej nie wolno Ci pominąć!

Gdy się już upewnisz, iż z wylotu rurki uchodzi wodór bez powietrza, maleńkim płomykiem gazowym lub spirytusowym ogrzewaj z zewnątrz poziomą rurkę szklaną. W miejscu ogrzewania, na wewnętrznych ściankach rurki, pocznie się tworzyć ciemny nalot.

Jak się domyślasz, tworzy go metaliczny antymon, powstający w wyniku dysocjacji termicznej.

Z kolei zapal gaz uchodzący z wylotu rurki i nad płomykiem trzymaj zimną parowniczkę porcelanową (zwróć uwagę na charakterystyczną barwę płomyka). Po chwili na białym tle porcelany pojawi się ciemny nalot. I tym razem ciemny nalot tworzy metaliczny antymon, wydzielający się podczas termicznej dysocjacji SbH_3.

A więc w jednym i drugim przypadku ciemny nalot sygnalizuje nam, iż w probówce, w której wywiązuje się wodór, obecny był antymon.

Opisaną *metodą Marsha* możesz na przykład wykrywać antymon w stopie drukarskim lub w ołowiu.



Al	GLIN

Aluminium

Gęstość	Temp. topnienia	Temp. wrzenia	Wartościowość
2,70 g/cm³	659,7°C; 912,7 K	1800°C; 2053 K	III

Droższy od złota

Niewiele ponad 100 lat temu paryscy eleganci i elegantki paradowali dumnie, nosząc kolczyki, broszki, tabakierki, spinki lub inne drobiazgi jubilerskie, wykonane

z najdroższego wówczas metalu świata — aluminium. Tak, tak, aż wierzyć Ci się nie chce, a jednak ok. 120 lat temu kilogram aluminium kosztował więcej niż kilogram srebra, a nawet złota.

Odkryte przez niemieckiego chemika Wöhlera w roku 1827 aluminium, należy do pierwiastków bardzo w świecie rozpowszechnionych. Zawartość tego metalu w skorupie ziemskiej szacowana jest dziś aż na 7,57%.

Pomimo tak wysokiej zawartości, jak też i wielkiego rozpowszechnienia w przyrodzie, aluminium nigdy nie występuje w postaci wolnej, metalicznej. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest wielka reaktywność tego metalu, objawiająca się dużą skłonnością do reagowania z tlenem, chlorem, związkami siarki itp. Właśnie ta wielka reaktywność sprawiła, że metal ten wydzielono i odkryto w stanie czystym tak późno, a bardzo poważne trudności związane z otrzymaniem tego pierwiastka z jego związków, były kiedyś przyczyną bardzo wysokiej ceny aluminium.

O tym, jak aluminium jest reaktywne i jak silne jest jego powinowactwo do tlenu, przekonasz się zaraz wykonując następujące doświadczenie.

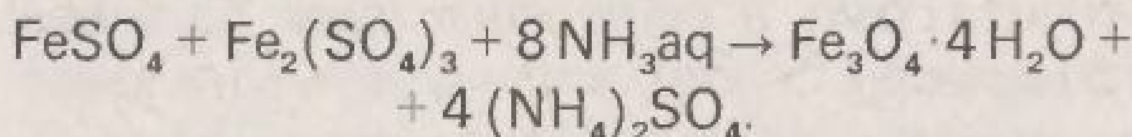
W połówce cegły zrób płytkie zagłębienie, takie, aby zmieściły się w nim 2—3 łyżeczki proszku. Cegłę, z kolei, połóż na płytce azbestowej lub grubej warstwie suchego piasku, po czym do zagłębienia wsyp 2 łyżeczki mieszaniny o składzie:

tlenek żelaza (II)-żelaza (III) Fe_3O_4 — 44 g,
pył aluminiowy — 42 g.

Pytasz, skąd wziąć te surowce?

Otóż tlenek ***żelaza (II)-żelaza (III) — Fe_3O_4***, tworzy się samorzutnie podczas silnego i długotrwałego ogrzewania przedmiotów stalowych. Dlatego też związek ten najłatwiej zdobędziesz w kuźni, gdzie w postaci ciemnych łusek gromadzi się w okolicy kowadła. Łuski te musisz bardzo drobno potłuc i jak najdokładniej sproszkować, po czym przesiać.

W ostateczności tlenek żelaza (II)-żelaza (III) możesz również otrzymać na drodze reakcji ***siarczanu żelaza (II) $FeSO_4$ z siarczanem żelaza (III) $Fe_2(SO_4)_3$*** oraz wodnym roztworem ***amoniaku NH_3aq:***



$$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8\,NH_3aq \rightarrow Fe_3O_4 \cdot 4\,H_2O + \\ + 4\,(NH_4)_2SO_4.$$

Inny sposób otrzymywania Fe_3O_4 polega na silnym ogrzewaniu $FeSO_4$.

Natomiast pył aluminiowy możesz kupić w sklepach z farbami i lakierami, jako tzw. sreberko lub aluminiowy brąz lakierniczy.

Dokładnie wymieszane oba proszki wsyp do zagłębienia w cegle, **włóż koniecznie okulary ochronne** i teraz przystępujesz do najtrudniejszej części doświadczenia, jaką jest zapoczątkowanie reakcji. Zwykle do zapoczątkowania tego typu reakcji używana jest wstążka magnezowa, czyli wstążka wykonana z magnezu. Podpalona palnikiem płonie oślepiającym blaskiem wytwarzając zarazem bardzo wysoką temperaturę. Właśnie temperatura taka jest niezbędna do zapoczątkowania reakcji tlenku żelaza (III) z aluminium.

Ponieważ wiem doskonale, że zdobycie wstążki magnezowej nie będzie sprawą wcale łatwą, postaraj się po prostu o duży gwóźdź, ale taki naprawdę duży, 5—8-calowy. I teraz za pomocą palnika lub na kuchence gazowej czy kuchni węglowej ogrzej do czerwoności główkę gwoździa i szybko, aby nie zdążył ostygnąć, przyłóż ją do naszej mieszaniny w zagłębieniu cegły. Objawem zapoczątkowania reakcji będzie coraz silniejsze rozżarzenie się mieszaniny aż do temperatury białego żaru.

Uwaga: *Ponieważ uzyskujemy bardzo wysoką temperaturę całe doświadczenie musisz wykonywać bardzo ostrożnie.* Pamiętaj, **że nie wolno Ci pracować bez okularów**, *a cegła musi leżeć na azbeście lub warstwie piasku.*

Gdy wszystko już ostygnie, na dnie zagłębienia znajdziesz twardą, stopioną kuleczkę. Jest to niemal czyste żelazo. Powstało ono w wyniku następującej reakcji:



$$3\,Fe_3O_4 + 8\,Al \rightarrow 9\,Fe + 4\,Al_2O_3$$

Skoro nastąpiło aż wytopienie się żelaza — dumasz — to temperatura reagującej mieszaniny musiała przekraczać 1540°C, gdyż w takiej to temperaturze topi się żelazo. Tak, rzeczywiście, temperatura naszej reakcji dochodziła do 3500°C. Ogromne ilości ciepła wydalanego podczas reakcji pochodzą z bardzo wysokiego ciepła spalania aluminium. Inaczej mówiąc, aluminium tak łatwo i chętnie łączy się z tlenem, że jest ono w stanie odbierać go związkom innych metali.

W przypadku braku tlenku żelaza (II)-żelaza (III)

Fe_3O_4, w ostateczności użyć możesz popularny czerwony pigment, czyli tzw. ***czerwień żelazową***. Podstawowym jej składnikiem jest tlenek Fe_2O_3. Po zmieszaniu go z pyłem aluminiowym i po miejscowym silnym ogrzaniu, zajdzie następująca reakcja:



$$Fe_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Fe + Al_2O_3$$

Jak więc widzisz, reakcja zachodzi podobnie, jednak ilości wydzielonego ciepła są dużo mniejsze: zamiast 795 kcal, zaledwie 184 kcal.

Bezsilny węgiel

Jak wiesz zapewne, powszechnie i to na wielką skalę używanym reduktorem jest węgiel. W wysokiej temperaturze *piecόw hutniczych* węgiel (a ściślej biorąc ***tlenek węgla CO***) redukuje tlenki metali stanowiące rudę, czyli odbiera im tlen.

W rezultacie więc otrzymujemy stopiony metal oraz gaz, dwutlenek węgla. Dzięki dużemu powinowactwu węgla do tlenu, węglem możemy zredukować np. tlenki żelaza, miedzi, ołowiu czy cynku. Niestety wobec rudy glinu* — *boksytu*, węgiel jest zupełnie bezradny. Powi-

---

* Winien Ci tu jestem pewne wyjaśnienie. Otóż w języku potocznym wymiennie używa się dwu nazw: glin i aluminium. Prawidłowo nazwa **glin** zarezerwowana jest wyłącznie dla czystego pierwiastka czy to występującego samodzielnie, czy to wchodzącego w skład związków, zaś nazwą **aluminium** obejmowane są wszystkie stopy oraz sam metal, lecz w stanie czystości handlowej.

nowactwo tlenu do glinu jest tak duże, że nie ma mowy, aby węgiel mógł tu coś zdziałać. Dlatego też otrzymanie metalicznego glinu z jego rudy jest trudne i trzeba w tym celu przeprowadzić elektrolizę stopionych soli.

Niespotykane gdzie indziej w chemii powinowactwo glinu do tlenu, objawiające się odbieraniem tego pierwiastka z najbliższego otoczenia, wykorzystywane jest w przemyśle w tzw. **aluminotermii.** Ten dział techniki polega na stosowaniu aluminium do uzyskiwania bardzo wysokich temperatur.

I tak na przykład mieszanina Fe_3O_4 i Al zwana **termitem,** stosowana jest w przemyśle do spawania szyn. Natomiast drogą reakcji aluminium z tlenkami chromu, molibdenu i wanadu otrzymuje sią dziś powszechnie te bardzo wysoko topliwe metale w stanie wolnym.

Do reakcji aluminium z tlenem powrócimy jeszcze za chwilę, teraz zaś wykonamy pewne proste, ale na pozór bardzo dziwne doświadczenie. Będzie Ci potrzebna maleńka kropelka rtęci, kawałeczek blaszki aluminiowej oraz kawałeczek drutu aluminiowego.

Aluminiową blaszkę umieść poziomo na dnie kiuwetki fotograficznej lub krystalizatorka i połóż na niej kropelkę rtęci. Aby sobie ułatwić zadanie, wyklep w blaszce maleńkie zagłębienie na swoją kropelkę rtęci.

Teraz czeka Cię szkoła cierpliwości. Oto ostrzem scyzoryka lub innego ostrego przedmiotu, a podkreślam wyraźnie: **koniecznie stalowego,** musisz zadrapać powierzchnię aluminium, ale poprzez kroplę rtęci, po czym pozostaw całość w spokoju przez 5 minut.

W tym czasie przygotuj szkło powiększające.

Po kilku minutach przenieś pipetą swoją kroplę rtęci z powrotem do butelki. Jeżeli wszystkie czynności wykonałeś uprzednio prawidłowo, zauważysz na aluminium jakieś białe wykwity. Nie dotykając ich niczym, obejrzyj je dokładnie przez szkło powiększające. Bez trudu dostrzeżesz krystaliczną i warstwową budowę tych wykwitów. Co ciekawsze, są one jak gdyby żywe, gdyż dosłownie w oczach rosną.

Z uwagi na atrakcyjność tego doświadczenia, proponuję Ci wykonać je na aluminiowej blaszce w kilku miejscach.

Baczny obserwator dostrzeże na płatkach białych wykwitów mikroskopijne, metaliczne, błyszczące punkciki. Są to maleńkie kropelki rtęci. Gdy zgromadzi się ich więcej, reakcja rośnięcia białych płatków ustaje.

A teraz spróbuj zapoczątkować rośnięcie płatków na końcu drutu aluminiowego.

W tym celu koniec drutu oczyść dokładnie papierem ściernym i wprowadź go do kropelki rtęci. Podobnie jak i poprzednio, igłą lub scyzorykiem zanurzonym w tej samej kropelce rtęci postaraj się zarysować w paru miejscach koniec drutu aluminiowego. Po paru minutach zauważysz białawy nalot powstający na końcu drutu. Z biegiem czasu ilość tego osadu pocznie szybko rosnąć, aż powstanie pięknie pofałdowany pióropusz.

Gdybyś zadał sobie trud i wykonał analizę chemiczną owych białych płatków wyrastających niemal z powierzchni blachy czy też pręta aluminiowego, stwierdziłbyś, iż tworzy je ***tlenek glinu*** Al_2O_3. Wynik ten, zapewne nieco zaskakujący, niewiele jeszcze wyjaśnia,

na czym właściwie polega tego rodzaju „zaszczepienie" aluminium rtęcią, które prowadzi do rośnięcia w oczach płatków Al_2O_3.

Otóż w rtęci rozpuszczać się może tylko czysty, metaliczny glin. Natomiast metal ten już w zwykłej temperaturze pokojowej, na skutek zetknięcia z powietrzem, pokrywa się natychmiast cieniutką warstewką tlenków. Tak utleniona powierzchnia glinu zupełnie nie reaguje z rtęcią. Właśnie aby nie dopuścić do wytwarzania się takiej ochronnej warstewki tlenowej, powierzchnię aluminium drapałeś poprzez warstwę rtęci. Po odsłonięciu czystego podłoża rozpoczyna się reakcja z rtęcią. Rozpuszczone w rtęci aluminium, w zetknięciu z powietrzem, ulega od razu utlenieniu na białoszarawy tlenek Al_2O_3.

Uwolniona w wyniku tej reakcji rtęć rozpuszcza nową porcję aluminium, które ulega utlenieniu itd.

No, dobrze — pytasz — ale dlaczego to tak rośnie?

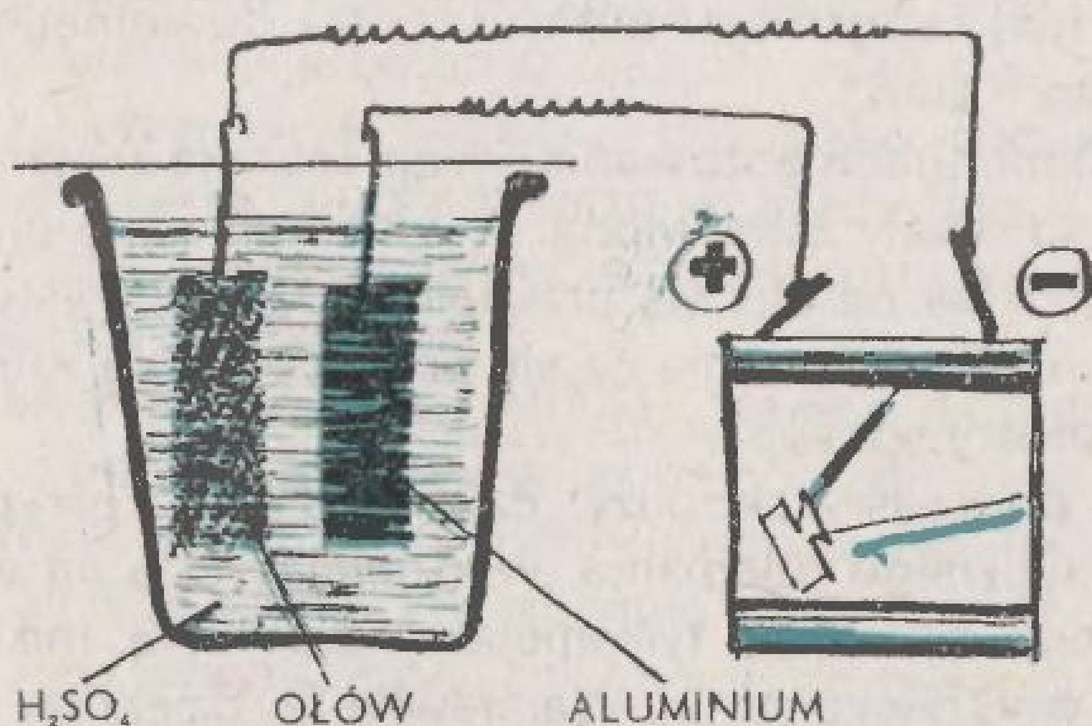
Ponieważ objętość powstającego Al_2O_3 jest wielokrotnie większa od objętości aluminium, z którego związek ten powstał. Dlatego właśnie obserwujesz rośnięcie białych płatków. Teoretycznie maleńka kropelka rtęci może wystarczyć do przemiany w tlenek dowolnie wielkiej masy aluminium. Jednak tylko teoretycznie, gdyż w praktyce, na rosnących płatkach tlenku glinu gromadzą się zawsze maleńkie kropelki rtęci, a tym samym proces utleniania zostaje stopniowo przerwany.

Właśnie z uwagi na te maleńkie kropelki, całe doświadczenie musisz wykonać w kiuwecie, aby wyeliminować możliwość rozproszenia się rtęci na stół czy podłogę.

Barwienie aluminium

A teraz wykonasz doświadczenie, w którym substancją ułatwiającą utlenianie się aluminium będzie nie rtęć, lecz 10% kwas siarkowy.

Do doświadczenia tego potrzebna Ci będzie czysta blaszka aluminiowa, kawałeczek blaszki ołowianej, źródło prądu stałego o napięciu do 24 V oraz wodny 10% roztwór ***kwasu siarkowego H_2SO_4***.



Aluminiową blaszkę oczyść dokładnie aż do połysku drobnoziarnistym papierem ściernym, po czym odtłuść ją przemywając acetonem lub benzyną ekstrakcyjną.

Tak przygotowaną blaszkę zawieś na ściance 250 cm^3 zlewki i połącz blaszkę z dodatnim biegunem źródła prądu stałego. Naprzeciwko niej zawieś również oczyszczoną papierem ściernym blaszkę ołowianą (możesz np. użyć ołowiany pancerz kabla). Blaszkę ołowianą połącz z ujemnym biegunem źródła prądu stałego. (Spo-

sób połączenia elektrod podaję Ci na rysunku obok.) Na koniec zlewkę napełnij 10% H_2SO_4, zmierz jego temperaturę (nie może ona przekraczać 20°C), po czym włącz prąd. Przepływowi prądu elektrycznego przez roztwór kwasu siarkowego towarzyszyć będzie obfite wydzielanie się gazów. Po 15 minutach trwania *elektrolizy* wyłącz prąd, blaszkę aluminiową opłucz pod bieżącą wodą, a następnie zanurz ją do wrzącego wodnego roztworu jakiegokolwiek barwnika, a więc np. do zielonego atramentu, nadmanganianu potasu czy też dowolnego barwnika do tkanin.

Po 10 minutach gotowania Twoja blaszka zostanie już w sposób trwały zabarwiona. A więc uprzednie ultenienie widocznie na coś się przydało, bowiem czystej powierzchni aluminium nie da się przecież trwale zabarwić w taki prosty sposób.

Otóż podczas elektrolizy, czyli w Twoim przypadku elektrolitycznego utleniania, wydzielający się na aluminium tlen wytwarza z tym metalem cieniutką, mikroporowatą warstewkę Al_2O_3. Warstewkę tę, dzięki jej porowatości, można łatwo zabarwić przez gotowanie w wodnym roztworze dowolnego barwnika.

Tak wykonana warstewka jest bardzo twarda i skutecznie chroni metal przed korozją. Z uwagi na swoje zalety, ten sposób wykańczania aluminium, zwany *anodowym ultenianiem* lub *eloksalowaniem* stosowany jest dość szeroko w technice, w budownictwie i w obróbce galanterii aluminiowej, imitującej np. złoto.

Jak i czym wykryć glin?

Badany metal lub stop musisz najpierw rozdrobnić i rozpuścić np. **w kwasie solnym HCl**. Następnie do 5 cm³ badanego roztworu dodaj 2—3 krople roztworu **chlorku amonu NH_4Cl**, po czym dodawaj po kropli wodny roztwór ***amoniaku NH_3aq***. W razie obecności glinu, pocznie się strącać białawy, galaretowaty **osad wodorotlenku glinu *$Al(OH)_3$***. Niestety dosyć podobny osad dają również cynk, kadm i jeszcze inne metale. Dlatego też, aby przekonać się, czy osad ten zawiera $Al(OH)_3$, przemyj go wodą, a gdy lekko podeschnie, zwilż, ale powtarzam stanowczo — tylko lekko zwilż 1—2 kroplami bardzo rozcieńczonego roztworu ***azotanu kobaltu $Co(NO_3)_2$***.

Sączek wraz z osadem $Al(OH)_3$ umieść na pokrywce tygielka i po wysuszeniu wypraż mocno palnikiem gazowym. W razie obecności glinu otrzymasz niebieski proszek. Pamiętaj jednak, że dodanie nadmiaru $Co(NO_3)_2$ da Ci osad czarny, który całkowicie zakryje potrzebny nam — do identyfikacji — osad niebieski.



AZOT	N

Nitrogenium

Gęstość
1,026 g/cm³ (w temp. 252°C)

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
−209,86°C; 64,14 K	−195,8°C; 77,2 K

Wartościowość
III, V

Raport o Ziemi

Decydującą rolę dla wszystkich organizmów żywych na Ziemi odgrywają dwa pierwiastki. Są to tlen i azot.

O ile pierwszy z nich — tlen, jest konieczny do pod-

trzymywania życia większości organizmów (istnieją bowiem na Ziemi prymitywne ogranizmy żyjące bez tlenu), o tyle azot wchodzi w skład podstawowej substancji — białka. Z białka zbudowane są wszystkie komórki organizmów żywych na Ziemi. Jest rzeczą charakterystyczną, aczkolwiek niezrozumiałą, że zdecydowana większość istot żywych na Ziemi nie potrafi samodzielnie zdobywać azotu niezbędnego im przecież do normalnej wegetacji. Pomimo że azot stanowi około 0,03% skorupy ziemskiej, a atmosfera otaczająca Ziemię zawiera go ponad 60%, to jednak tylko bardzo nieliczne organizmy i to do tego z zasady bardzo prymitywne, są w stanie pobierać azot z atmosfery.

Tak brzmiałby zapewne raport patrolu mieszkańców Kosmosu, gdyby kiedyś wylądowali na naszej planecie. Bo rzeczywiście sprawa azotu zakrawa wręcz na paradoks. Ludzie, zwierzęta, rośliny potrzebują go stale i to w dużych ilościach. Azotu mamy na Ziemi wiele, ale..., jest on dla nas nieuchwytny, „niejadalny". Dlatego też, aby zdobyć niezbędny dla organizmów azot, trzeba korzystać z pomocy licznych pośredników lub (ostatnio) z pomocy chemii.

* * *

Azot, odkryty w roku 1777 przez szwedzkiego uczonego Scheele'a, stał się dziś potentatem rządzącym największymi kombinatami chemicznymi.

Czysty, gazowy azot stoi, z konieczności, poza kręgiem naszych zainteresowań, gdyż nie da się z nim wykonać żadnych prostych, a interesujących, doświadczeń.

Wobec tego poświęcimy więcej uwagi najpospolitszym związkom azotu.

Na wstępie naszej znajomości z tym pierwiastkiem czuję się w obowiązku uprzedzić Cię, że azot jest nieprzeciętnym „kombinatorem". Wyobraź sobie — spotykamy go zarówno w kationach, jak i w anionach.

Weźmy dla przykładu prosty i dosyć popularny związek ***azotan amonu*** NH_4NO_3, czyli tzw. *saletrę amonową*. Związek ten rozpuszczony w wodzie dysocjuje na kationy NH_4^+ i aniony NO_3^-. A więc jak widzisz, azot występuje tu zarówno w kationie NH_4^+, jak też i w anionie NO_3^-.

Saletra amonowa, stanowiąca popularny nawóz sztuczny, powstaje w wyniku zobojętnienia wodnego roztworu ***amoniaku*** NH_3aq ***kwasem azotowym*** HNO_3.

W sojuszu z wodorem

W wyniku łączenia się azotu z wodorem powstaje związek o wzorze NH_3. Jest to amoniak. Natomiast to, co zwykle w mowie potocznej fałszywie nazywa się amoniakiem, czyli wodny roztwór amoniaku w wodzie, o ostrym charakterystycznym zapachu, to nic innego jak NH_3aq.

No, ale dosyć teoretycznych wywodów. Przystępujemy do otrzymania amoniaku.

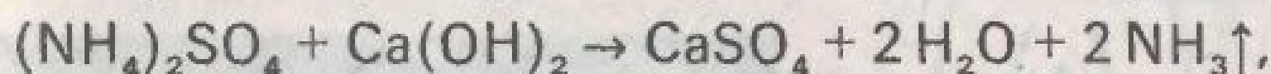
Z powodów, nazwijmy to natury aparaturowo-technicznej, w domowych warunkach amoniak otrzymywać będziesz nie przez bezpośrednią syntezę azotu z wodorem, lecz na drodze reakcji podwójnej wymiany.

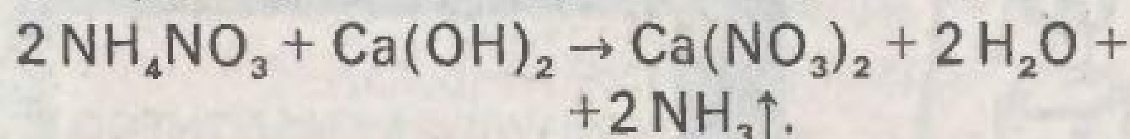
Niezbędnymi do tego surowcami są: ***wapno gaszone $Ca(OH)_2$*** oraz dowolna sól amonowa, jak np. ***chlorek amonu*** *(salmiak)* ***NH_4Cl, siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$***, czy też ***azotan amonu NH_4NO_3***.

Oczywiście wymieniłem Ci tylko związki najpopularniejsze, co nie zmienia postaci rzeczy, że możesz użyć do tego celu np. posiadany szczawian, winian czy octan amonu.

Reakcje zachodzące pomiędzy wapnem gaszonym a solami amonowymi możemy zapisać następująco:


$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow,$$


$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow,$$


$$2\,NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3\uparrow.$$

Do 500 cm^3 kolbki wsyp 55 g NH_4Cl, 130 g $(NH_4)_2SO_4$ lub 80 g NH_4NO_3, po czym dodaj ok. 100 g gęstej zawiesiny wapna gaszonego. Kolbę musisz ustawić na trójnogu i siatce. Wylot kolby zamknij korkiem, przez który przechodzi szczelnie osadzona rurka szklana. Rurkę tę połącz z wężem gumowym lub z poli(chlorku winylu) o odpowiedniej średnicy i długości około 50 cm.

Tak zmontowaną wytwornicę widzisz na rysunku obok.

Teraz przygotuj jeszcze mającą objętość 0,3—0,5 cm^3 czystą i, co najważniejsze, zupełnie suchą butelkę. Dobierz do niej szczelny korek gumowy, przez który przechodzi 15 cm długości cienka rurka szklana. Postaraj się o szczelną zatyczkę do tej rurki.

Czy jesteś już gotowy?

W takim razie możesz zaczynać ogrzewać zawartość

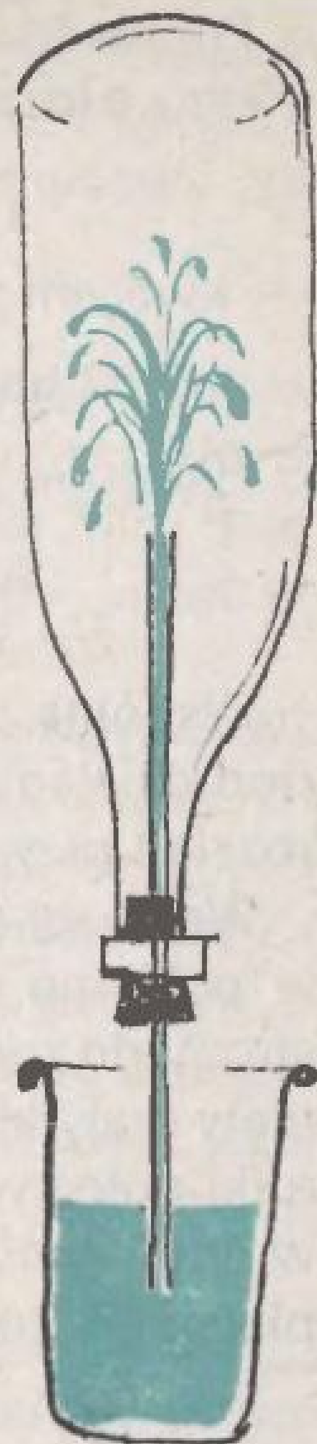


kolby, a wylot węża połączonego z kolbą wprowadź przez szyjkę aż do dna butelki. Z chwilą gdy zawartość kolby ogrzeje się do wrzenia, wężem pocznie uchodzić do butelki gazowy amoniak. Co prawda związek ten możesz z powodzeniem wykryć własnym powonieniem, ale jak na chemika przystało, zaprzęgnij do pomocy wskaźnik. A więc zwilż wodą czerwony papierek lakmusowy i wprowadź go w otwór szyjki butelki. Już po chwili barwa papierka z czerwonej zmieni się na niebieską. To amoniak reagując z wodą wytworzył zasadę, wodorotlenek amonu, który zmienił barwę papierka.

Teraz proszę Cię o uwagę. Po około 5 minutach intensywnej reakcji wrzenia w kolbie, przerwij ogrzewanie,

wyjmij wąż i butelkę natychmiast zamknij szczelnie korkiem z rurką szklaną. Nie zapomnij również zatkać szczelnie zatyczką otworu rurki szklanej.

Z kolei butelkę odwróć do góry dnem i zamknięty zatyczką wylot rurki szklanej wstaw do większego naczynia z wodą. Gdy wylot rurki znajdzie się już pod wodą, jednym ruchem wyciągnij zatyczkę i oto woda gwałtownie wpadnie rurką do butelki, tworząc małą fontannę.



Fontannę, którą obserwowałeś, wywołał gwałtowny spadek ciśnienia w naczyniu wskutek bardzo dobrej rozpuszczalności amoniaku w wodzie. Rozpuszczalność tego gazu jest tak duża, że woda wciągana jest do butelki tak gwałtownie, jak gdyby była tam próżnia.

Ogrzewając ponownie kolbę i pochłaniając wydzielający się amoniak w wodzie otrzymasz roztwór wodny ***amoniaku*** $\boldsymbol{NH_3}$aq.

Najbliższa rodzina

Zobojętniając wodny roztwór amoniaku dowolnymi kwasami mineralnymi lub organicznymi, otrzymasz odpowiednie sole, zwane ogólnie **solami amonowymi.**

Przykładowo — działając NH_3aq kwasem solnym, otrzymasz ***chlorek amonu:***



$$NH_3aq + HCl \rightarrow \boldsymbol{NH_4Cl} + H_2O$$

— kwasem octowym — ***octan amonu***



$$NH_3aq + CH_3COOH \rightarrow \boldsymbol{CH_3COONH_4} + H_2O$$

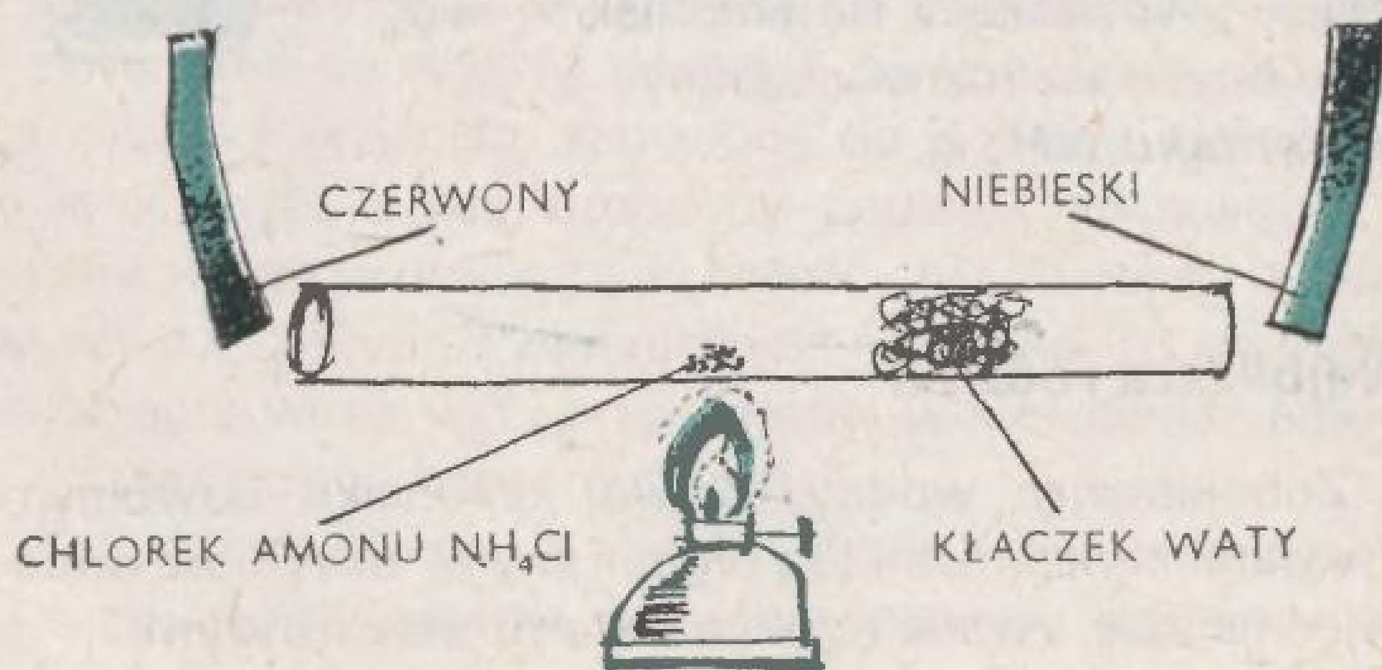
— kwasem azotowym — ***azotan amonu***



$$NH_3aq + HNO_3 \rightarrow \boldsymbol{NH_4NO_3} + H_2O$$

Wspólną cechą tych soli jest wydzielanie amoniaku pod działaniem mocnych zasad oraz stosunkowo łatwy rozkład przy ogrzewaniu w stanie suchym.

Weź parę grudek ***chlorku amonu*** $\boldsymbol{NH_4Cl}$ i umieść je w poziomo ustawionej 30 cm rurce szklanej. Z jednej strony do rurki na głębokości ok. 5 cm wsuń luźno zwinięty mały kłaczek waty. Za tą zatyczką z waty u wylotu rurki połóż wilgotny czerwony papierek lakmusowy, zaś w drugi wylot rurki szklanej wsuń wilgotny niebieski papierek lakmusowy (bez zatyczki z waty).



Teraz ogrzewaj powoli rurkę w środku, to znaczy w miejscu gdzie znajduje się chlorek amonu. Po paru minutach ogrzewania czerwony papierek lakmusowy stanie się niebieski, zaś niebieski — czerwony.

Pytasz, dlaczego tak się stało?

Widzisz, obserwowane zmiany barw zostały wywołane działaniem gazowego ***amoniaku*** NH_3 oraz ***chlorowodoru*** HCl. Zatyczka w rurce spełnia rolę filtru przepuszczającego małe i ruchliwe cząsteczki NH_3, a zatrzymującego większe mniej ruchliwe cząsteczki HCl.

Do dwu małych zlewek wlej po 100 cm^3 wody. Zlewki owiń grubo flanelkami i postaw na dużych korkach. Do pierwszej wstaw termometr i odczytaj temperaturę wody. Następnie wsyp do niej 30 g ***chlorku amonu*** NH_4Cl. Po energicznym zmieszaniu stwierdzisz, że temperatura wody wyraźnie się obniżyła. Dokładne pomiary wskazują, że spadek ten może wynosić aż 18°C. A więc jeżeli temperatura 100 cm^3 wody wynosiła np. 30°C, to po dodaniu NH_4Cl może spaść aż do 12°C.

Teraz termometr przenieś do drugiej zlewki, odnotuj temperaturę wody, po czym dosyp 90 g ***saletry amonowej — azotanu amonu*** NH_4NO_3. Tym razem temperatura wody obniża się jeszcze szybciej, a różnica pomiędzy początkiem a końcem reakcji dochodziła aż do 25°C. Jeżeli więc woda miała uprzednio 15°C, to po rozpuszczeniu się saletry amonowej temperatura roztworu opadnie do −10°C. Aby przynajmniej częściowo zapobiec wymianie ciepła, poleciłem Ci zlewki nasze owinąć flanelką i ustawić na korkach.

Drugą wielką gałąź rodziny azotu stanowią pochodne kwasu azotowego. Naszą znajomość z tym związkiem zacznijmy od bardzo typowej reakcji.

Do probówki wlej parę kropel kwasu azotowego, po czym wrzuć małą grudkę białego sera (twarogu) i całość lekko ogrzej. Już po chwili ogrzewania, nasza poprzednio biała grudka stanie się jaskrawożółta. Następnie polewaj zżółkły kawałek twarogu powoli po kropli wodnym roztworem amoniaku. Teraz z kolei barwa żółta ustąpi, a na jej miejsce pojawi się pomarańczowa.

Zapamiętaj dobrze te barwy, gdyż są one bardzo charakterystyczne dla wszelkich ciał białkowych. Skoro badana substancja organiczna żółknie pod wpływem działania gorącego kwasu azotowego, a na domiar jeszcze zadana NH_3aq staje się pomarańczowa, jest to już podwójny znak, że masz do czynienia z jakimś ciałem białkowym.

Taką reakcję białek z kwasem azotowym, a następnie z wodnym roztworem amoniaku, zwiemy **reakcją ksantoproteinową.**

Bardziej zaawansowani chemicy wiedzą z doświadczenia, że nieodzownym znakiem niedbałej pracy z kwasem azotowym, są żółte plamy na rękach. No cóż, przecież zbudowani jesteśmy z białka, nic więc dziwnego, że i na naszej skórze zachodzi reakcja ksantoproteinowa. A czy żółte plamy na rękach powstałe w wyniku działania

kwasu azotowego, potraktowane wodnym roztworem amoniaku, staną się pomarańczowe? — pytasz.

Możesz spróbować. **Nie radzę tylko używać do tego celu zbyt stężonego NH_3aq.**

Kwas azotowy własnej produkcji

A teraz podam Ci prostą metodę otrzymywania kwasu azotowego w warunkach laboratorium domowego.

Do kolbki szklanej wsypujesz 110 g suchego, drobno sproszkowanego azotu potasu, czyli tzw. ***saletry potasowej — azotanu potasu KNO_3***, po czym dolewasz 65 cm^3 stężonego ***kwasu siarkowego H_2SO_4***.

Kolbę zamykasz zwykłym korkiem* ze zgiętą rurką, połączoną z chłodnicą wodną. W wyniku silnego ogrzewania kolby zachodzą w niej reakcje:



$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HNO_3$$



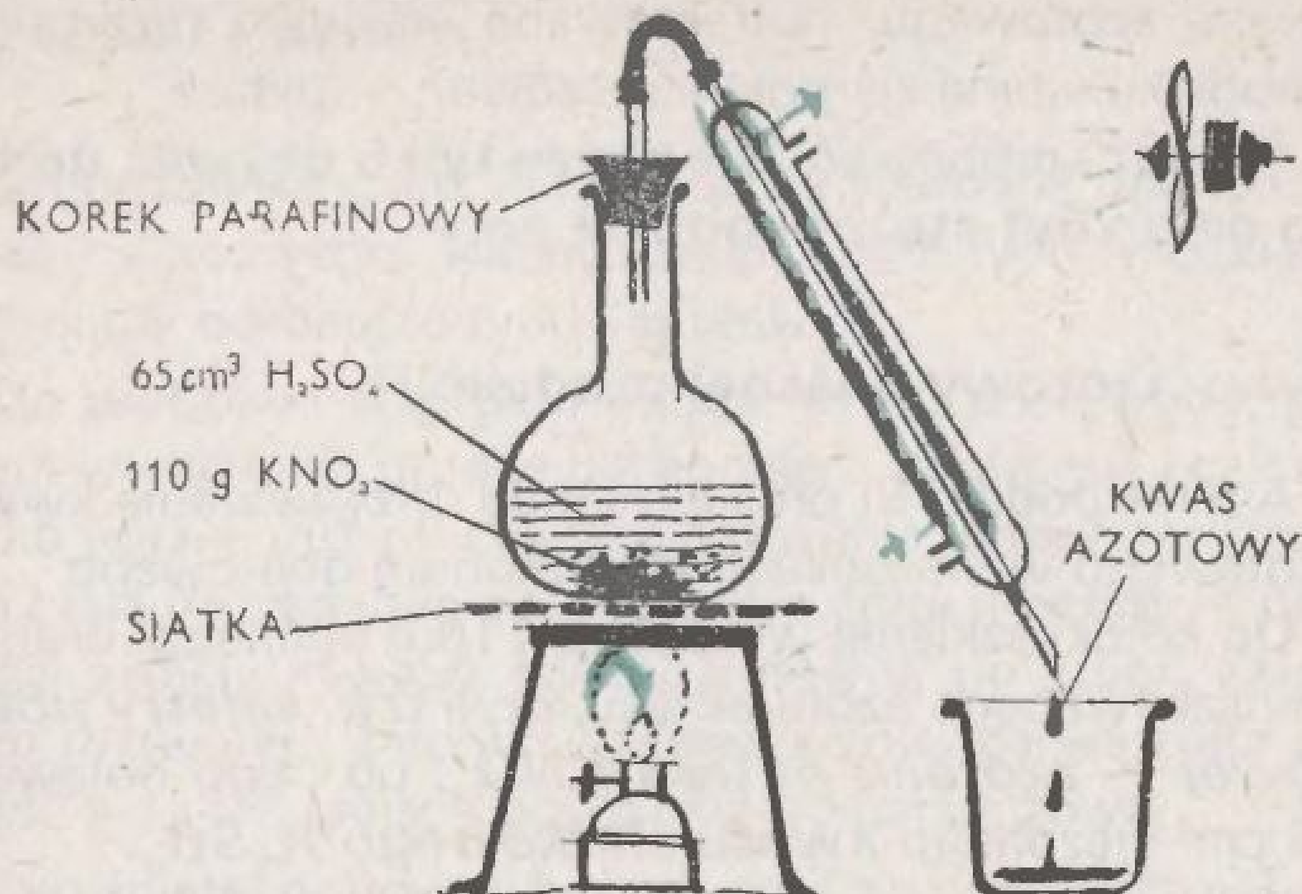
$$KHSO_4 + KNO_3 \rightarrow K_2SO_4 + HNO_3.$$

Pierwsza reakcja przebiega łatwo nawet w temperaturze otoczenia, natomiast druga wymaga już silnego ogrzania.

Powstający w kolbie kwas azotowy w stanie pary przechodzi do chłodnicy, tu się skrapla i ścieka do odbieralnika.

---

* Uwaga: Ze względu na temperaturę reakcji, nie może to być korek z poli(chlorku winylu). Najlepiej nadaje się zwykły korek wygotowany w parafinie.



Pamiętaj: że reakcję wywiązywania NHO_3 możesz wykonywać tylko na wolnej przestrzeni lub w dobrze przewietrzanym pomieszczeniu, gdyż równolegle powstają **szkodliwe dla zdrowia brunatne pary *tlenku azotu NO_2*.**

Parę słów o analizie

Wykrywanie azotu wolnego, tzn. gazu zawartego w powietrzu, jest trudne. Natomiast stosunkowo łatwo możesz wykryć azot związany w związkach czy to organicznych, czy nieorganicznych.

W przypadku związków organicznych, małą próbkę substancji mieszasz z potrójną ilością wapna gaszonego i ogrzewasz w probówce. W czasie ogrzewania z wap-

nem, związki organiczne ulegają rozkładowi, przy czym wydziela się *amoniak*, co łatwo poznać po zapachu. Jasne, że może to mieć miejsce tylko w przypadku, gdy ogrzewany związek zawierał azot.

W ten sposób możesz wykryć azot, np. w mięsie, fasoli, włosach.

Jeżeli natomiast masz do czynienia ze związkiem nieorganicznym, który podejrzewasz, że jest dalekim krewnym kwasu azotowego, czyli zawiera azot w anionie NO_3^-, wówczas wykonaj następującą próbę.

Do próbówki wlej 10 cm³ nasyconego wodnego roztworu ***siarczanu żelaza (II)*** $\boldsymbol{FeSO_4}$ i 3 cm³ stężonego H_2SO_4. Po wymieszaniu probówkę nachyl i ostrożnie po jej ściance wlej do środka 1 cm³ badanej cieczy. Wlewanie to musisz wykonać bardzo powoli i ostrożnie, aby nie wymieszać jej z roztworem w probówce. Jeżeli badany roztwór zawierał aniony NO_3^-, na granicy płynów w probówce utworzy się wyraźnie brunatna obwódka.



BAR	Ba

Barium

Gęstość
3,5 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
850°C; 1123 K	1140°C; 1413 K

Wartościowość
II

Kamienie bolońskie

W pierwszych latach XVII wieku ówczesny świat naukowy obiegła przedziwna wieść o tzw. „kamieniach bolońskich". Nieliczni szczęśliwcy utrzymujący zażyłe sto-

sunki z bolońskim matematykiem Maginusem, otrzymali nawet próbki tych kamieni. Zaiste dziwne to były kamienie. Przede wszystkim zwracała uwagę ich znaczna masa, co ciekawsze jednak, kamienie te wystawione przez parę minut na słońce, świeciły następnie długie godziny w ciemnościach dziwnym, zielonkawoniebieskim światłem.

Odkrywcą kamieni bolońskich był tajemniczy szewc, W. Casciorolo, zapalony alchemik-amator.

Próbując przez wiele lat bezskutecznie otrzymać złoto, badał on wszystko, co wpadło mu pod rękę. Raz z przechadzki w pobliskich górach przyniósł znalezioną tam bryłę jakiegoś bardzo ciężkiego minerału. Z bryły tej złota co prawda nie otrzymał, ale dokonał za to bardzo ciekawego odkrycia. Mianowicie, znaleziony minerał, po silnym wyprażeniu go, nabierał zdolności świecenia w ciemnościach.

Cóż jednak wspólnego — pytasz — mają kamienie bolońskie z bohaterem tego rozdziału, to znaczy z metalem barem?

Otóż owym ciężkim minerałem znalezionym przez szewca Casciorolo był szpat ciężki, czyli ***siarczan baru*** $BaSO_4$. Przez jego silne prażenie ze środkami redukcyjnymi, np. z węglem, powstał ***siarczek baru*** BaS. Siarczek baru obok innych siarczków jak: wapnia, cynku czy strontu, należy do związków, które uaktywnione minimalnymi domieszkami pewnych metali nabierają właściwości świecenia w ciemnościach.

Akumulator światła

Ponieważ na pewno nie dysponujesz szpatem ciężkim, postaramy się inną metodą otrzymać kamień boloński.

Do dużego porcelanowego tygla wsyp:

15 g tlenku baru BaO
5 g siarki S
2 g mąki ziemniaczanej
0,5 g siarczanu potasu K_2SO_4
0,5 g siarczanu sodu Na_2SO_4.

Całość bardzo dokładnie wymieszaj, przysyp z góry cieniutką warstewką mąki ziemniaczanej, po czym wlej 15 cm³ roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w 25 cm³ wody:

0,25 g azotanu miedzi (II) $Cu(NO_3)_2$
0,25 g chlorku manganu $MnCl_2$.

następnie roztwór ten dopełnij do objętości 100 cm³ alkoholem etylowym.

Po dodaniu roztworu tygiel zamknij przykrywką i ogrzewaj go silnie palnikiem gazowym przez 50 minut.

W wysokiej temperaturze powstanie siarczek baru zanieczyszczony śladami miedzi i manganu. Właśnie śladowe domieszki tych metali nadają siarczkowi baru właściwości fosforescencyjne. Po ostudzeniu zawartość tygielka sproszkuj. Proszek ten wystawiony na słońce, a następnie wniesiony do ciemności — świeci.

Tego rodzaju właściwości niektórych związków polegają na zdolności gromadzenia energii świetlnej, która

następnie w ciemności jest przez ten związek wypromieniowywana. A więc BaS spełnia niejako rolę akumulatora świetlnego.

Uprzedzam Cię jednak, że otrzymanie silnie i długo świecącej masy nie jest wcale łatwe. Zależy to m. in. od czystości użytych związków, temperatury i czasu prażenia, stopnia rozdrobnienia itd.

Nasza baza surowcowa

Do doświadczeń, które zaraz wykonamy, musimy sobie zabezpieczyć surowce. Mogą to być: ***węglan baru $BaCO_3$***, lub ***azotan baru $Ba(NO_3)_2$***. Ponieważ jednak oba związki, jako szkodliwe dla zdrowia są trudne do nabycia i drogie, informuję Cię o istnieniu znacznie tańszego i dostępniejszego surowca, którym jest biały pigment — ***litopon.***

Ten doskonale kryjący pigment stosowany jest w produkcji farb, lakierów oraz białej gumy, jak i białych wyrobów z tworzyw sztucznych. Litopon stanowi mieszaninę ***siarczku cynku ZnS*** z ***siarczanem baru $BaSO_4$***.

Na skalę przemysłową litopon otrzymywany jest przez zmieszanie roztworów ***siarczanu cynku $ZnSO_4$*** (odpady produkcyjne) z ***siarczkiem baru BaS,*** uzyskanym przez redukcję węglem szpatu ciężkiego.

W wyniku reakcji:



$$ZnSO_4 + BaS \rightarrow ZnS + BaSO_4\downarrow$$

powstaje właśnie mieszanina soli zwana litoponem.

Litopon zawierać może 30 do 60% ZnS. Z pigmentu tego przez rozpuszczenie w HCl możesz łatwo usunąć ZnS:



$$ZnS + 2\,HCl \rightarrow ZnCl + H_2S\uparrow.$$

Natomiast $BaSO_4$, jako nierozpuszczalny, pozostanie w postaci białego proszku. Z osadu tego można już otrzymać azotan baru, tak przecież potrzebny np. do barwienia płomieni oraz wyrobu sztucznych ogni.

Aby osad $BaSO_4$ przeprowadzić w związek rozpuszczalny, musisz postąpić następująco: wysuszony $BaSO_4$ zmieszaj z sześciokrotną ilością ***węglanu sodu Na_2CO_3***, czyli tzw. ***sody kalcynowanej*** i stapiaj przez około 1/2 godziny w tygielku stalowym lub niklowym pod pokrywką w silnym płomieniu, najlepiej *palnika Meckera*. Reakcja przebiega wówczas według równania:



$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + BaCO_3$$

a więc otrzymasz rozpuszczalny w wodzie Na_2SO_4 i rozpuszczalny w HCl lub HNO_3 węglan baru $BaCO_3$.

Ale **uwaga:** Gdybyś otrzymany stop potraktował dużą ilością wody, wówczas reakcja częściowo odwróciłaby się:



$$BaCO_3 + Na_2SO_4 \rightarrow Na_2CO_3 + BaSO_4\downarrow$$

i nie osiągnąłbyś całkowitego przekształcenia $BaSO_4$ w $BaCO_3$. Dlatego stop zalej w tygielku tylko niewielką ilością wody i ostrożnie ogrzewaj na siateczce małym płomykiem mieszając pręcikiem dopóki zawartość tygla całkowicie nie rozmięknie. Następnie roztwór Na_2SO_4 z osadem $BaCO_3$ przesącz i przemyj roztworem Na_2CO_3.

Z kolei osad $BaCO_3$ przemyj czystą, gorącą wodą i rozpuść w HCl, HNO_3 czy CH_3COOH.

Z uwagi na uniwersalność oraz łatwość dalszych przekształceń, radzę Ci węglan baru rozpuścić w HNO_3, aby w końcu otrzymać ***azotan baru*** $\boldsymbol{Ba(NO_3)_2}$.

Tu przypominam, że wszelkie rozpuszczalne sole baru są trujące, musisz więc zachować szczególną ostrożność, tak aby poprzez Twoje ręce czy naczynia związki te nie dostały się do przewodu pokarmowego.

A teraz tlenki

Dysponując azotanem baru przystąpimy teraz do otrzymania ***tlenku baru BaO.*** Potrzebny jest on m. in. do wyrobu masy świecącej, jak też i wody utlenionej.

Wykorzystamy reakcję termicznego rozkładu azotanu:



$$2\,Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{\text{temp.}} 2\,BaO + 4\,NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

10 g suchego azotanu baru wrzucaj porcjami do tygla porcelanowego ogrzanego palnikiem gazowym do słabego czerwonego żaru. Masa pieni się i wydzielają się brunatne tlenki azotu.

Uwaga: ***Tlenki azotu są bardzo szkodliwe dla zdrowia.*** *W czasie pracy z tym związkiem okno w pokoju powinno być cały czas otwarte.*

Uwaga!
Tlenki
azotu



Po dodaniu całej ilości praż masę jeszcze 20 minut. Po ochłodzeniu szarą zawartość tygla pokrusz na kawałki, odrzucając zewnętrzną ciemną warstwę.

A teraz do szklanej rury o długości 50—60 cm, ustawionej poziomo, wsyp cienką warstewkę ok. 10 g tlenku baru, oba końce rury zamknij luźnymi zwitkami waty szklanej, po czym rurę zamocuj poziomo w statywie.

Teraz rurę musisz silnie ogrzewać z zewnątrz palnikiem gazowym i równocześnie przepuszczać przez nią strumień powietrza.

W temperaturze ok. 500°C następuje reakcja tworzenia się dwutlenku baru:



$$BaO + 1/2\,O_2 \xrightarrow{500^\circ C} BaO_2.$$

Z kolei dwutlenek baru ogrzany do temperatury ok. 700°C ulega rozkładowi z wydzieleniem tlenu:



$$2\,BaO_2 \xrightarrow{700^\circ C} 2BaO + O_2\uparrow.$$

Na tej właśnie drodze dawniej, gdy nie umiano jeszcze skraplać powietrza, otrzymywano tlen na skalę przemysłową.

Ogrzewanie rury w celu otrzymania BaO_2 musi niestety trwać około pół godziny.

Kolej na wodę utlenioną

Około 2 g ***dwutlenku baru*** BaO_2, przenieś do małej wąskiej zlewki, po czym wkropl 3—4 cm^3 5% H_2SO_4.

Po dokładnym wymieszaniu, na dnie zbierze się szara warstwa osadu, zaś nad nią jakiś bezbarwny roztwór.

Reakcję, jaka zaszła w zlewce, możemy przedstawić równaniem;



$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

czyli na dno opadł nam osad nierozpuszczalnego ***siarczanu baru $BaSO_4$***, zaś nad nim zebrał się roztwór ***nadtlenku wodoru H_2O_2***, inaczej mówiąc — ***wody utlenionej.***

Ponieważ jesteś niedowiarkiem, rozmyślasz pewnie, jak by tu sprawdzić, czy ten bezbarwny roztwór zawiera naprawdę wodę utlenioną?

Chemia zna takie metody i na szczęście nie są one nawet bardzo trudne.

Do probówki wlej 10 cm^3 wody i rozpuść w niej kryształek ***jodku potasu KI,*** wielkości ziarnka maku. Następnie dodaj dwie krople wodnej zawiesiny mąki ziemniaczanej. Po wymieszaniu, zawartość probówki staje się mętna, lecz bezbarwna.

Do tak przygotowanego odczynnika dodaj 1—2 cm^3 naszego roztworu znad osadu. Jeżeli roztwór ten zawiera chociaż odrobinę wody utlenionej, wówczas cała zawartość probówki przybiera barwę intensywnie niebieską.

Dodanie wody utlenionej do roztworu jodku potasu powoduje wydzielanie się jodu:



$$2\,KI + H_2O_2 \rightarrow 2\,KOH + I_2\downarrow$$

a wolny jod zabarwia natychmiast mąkę ziemniaczaną na niebiesko.

Obecność wody utlenionej możesz wykryć jeszcze in-

ną metodą, a mianowicie wykorzystując zmianę barwy związków chromu.

Dodając wodę utlenioną do czerwonowiśniowego roztworu H_2CrO_4 otrzymujesz roztwór niebieski, czyli sześciododatni kation Cr^{6+}, przechodzi w ośmiododatni kation Cr^{8+}.

Opisana przed chwilą metoda otrzymywania wody utlenionej przez rozkład dwutlenku baru, stosowana była w przemyśle przez długie lata. Obecnie została ona już całkowicie wyparta przez o wiele ekonomiczniejszą metodę elektrolityczną.

Bar i jego związki

Otrzymanie metalicznego baru w warunkach laboratoryjnych jest nierealne, zresztą metal ten, jak dotychczas, nie znalazł jeszcze żadnego poważniejszego zastosowania.

Ze związków baru najważniejszy jest dla nas azotan. Oprócz barwienia płomienia na zielono oraz podtrzymywania palenia się zimnych ogni, związek ten jest używany powszechnie do wykrywania anionów siarczanowych SO_4^{2-}.

Jeżeli w jakiejkolwiek mieszaninie znajdą się kationy Ba^{2+} oraz aniony SO_4^{2-}, natychmiast strąca się biały, bardzo drobnoziarnisty osad ***siarczanu baru $BaSO_4$***. Związek ten jest nierozpuszczalny w wodzie ani w rozcieńczonych kwasach, dlatego też reakcję tę można wykorzystać nawet do ilościowego oznaczenia anionów SO_4^{2-}. Dla przykładu — za pomocą $Ba(NO_3)_2$ możesz

łatwo zidentyfikować kwas siarkowy lub wykryć anion SO_4^{2-} w ***siarczanie sodu Na_2SO_4*** *(sól glauberska)*, czy ***siarczanie magnezu $MgSO_4$*** *(sól gorzka)*.

Nierozpuszczalności w wodzie i w kwasach zawdzięcza $BaSO_4$ swe zastosowanie w medycynie, jako tzw. masa kontrastowa. Mianowicie, przed prześwietleniem przewodu pokarmowego pacjent wypija wodną zawiesinę $BaSO_4$, a dzięki silnemu pochłanianiu promieni X przez $BaSO_4$, obraz przewodu pokarmowego staje się o wiele ostrzejszy i bardziej kontrastowy. Właśnie dzięki całkowitej nierozpuszczalności, siarczan baru może być zażywany przez ludzi.




BIZMUT	Bi

Bismutum

Gęstość: 9,8 g/cm³

Temp. topnienia: 271°C; 544 K

Temp. wrzenia: 1470°C; 1743 K

Wartościowość: III

W drodze do apteki

Do palmy pierwszeństwa w odkryciu bizmutu pretenduje dwu osiemnastowiecznych uczonych Potti i Bergman. Otrzymany przez nich po raz pierwszy w postaci

Galusan bizmutowy



czystej bizmut, chociaż tak na pierwszy rzut oka wydaje się, że nie mamy z nim wiele do czynienia w życiu codziennym, należy do metali niezbyt rzadkich, bo zawartość jego w skorupie ziemskiej szacowana jest na $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Zdarzyło Ci się kiedyś obetrzeć nogę lub mieć jakieś trudno gojące się skaleczenie?

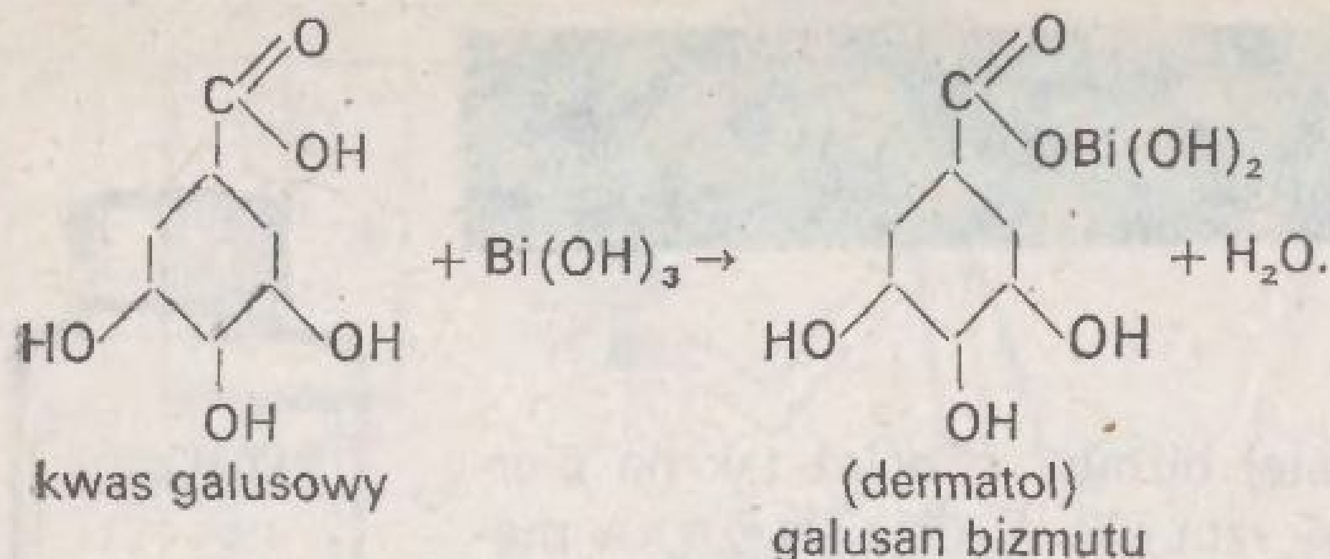
Oczywiście nie raz.

W takich to właśnie przypadkach oraz w wielu innych, w celach dezynfekcyjnych uszkodzone miejsce posypuje się żółtym proszkiem o nazwie *dermatol*.

Dermatol, oprócz działania dezynfekcyjnego, odznacza się własnościami ściągającymi. Stąd też najróżniejszego rodzaju zasypki dermatolowe znajdują od lat zastosowanie w leczeniu różnych schorzeń skóry.

Dermatol, ten bezpostaciowy, cytrynowożółty proszek bez smaku i zapachu, w języku chemików zwie się zasadowym galusanem bizmutu.

Związek ten otrzymywany jest przez ogrzewanie kwasu galusowego z ***wodorotlenkiem bizmutu*** $Bi(OH)_3$:



Drugim, również dosyć popularnym w medycynie preparatem zawierającym bizmut, jest zasadowy ***węglan bizmutu*** $Bi(OH)CO_3$, który podobnie jak omówiony już wcześniej siarczan baru, używany jest jako tzw. masa kontrastowa przy prześwietlaniu przewodu pokarmowego. Zadaniem papki jest wypełnienie przewodu pokarmowego i poprzez pochłonienie promieni rentgenowskich uczynienie obrazu wyraźniejszym, bardziej kontrastowym.

Jeżeli dziwisz się, dlaczego stosunkowo długo zatrzymałem się nad zastosowaniem bizmutu w medycynie, to chętnie Ci wyjaśnię, że uczyniłem to głównie po to, aby zapoznać Cię z preparatami zawierającymi bizmut, a dla Ciebie dostępnymi.

Próba na sucho

Odrobinę dermatolu lub preparatu kontrastowego zmieszaj z podwójną ilością sody, po czym proszek ten wsyp do wgłębienia wykonanego w kawałku węgla

drzewnego. Następnie za pomocą dmuchawki na mieszaninę tę skieruj płomień.

Po chwili ogrzewania w zagłębieniu otrzymasz małą błyszczącą kuleczkę. Tworzy ją metaliczny bizmut. Natomiast wokół wgłębienia na węglu zgromadzi się żółty nalot ***tlenku bizmutu*** Bi_2O_3.

Podczas wytapiania bizmutu zauważysz, że pierwiastek ten barwi płomień na kolor zielonkawobiały.

Kuleczka bizmutu jest ciężka, błyszcząca, barwy bladoróżowej, miękka, lecz bardzo krucha. Sprawdź to sam. Uderzona młotkiem rozpada się jak szkło, prawda?

Redukcja na mokro

Postaramy się teraz, poprzez redukcję w roztworze, otrzymać małą próbkę bizmutu metalicznego, który posłuży Ci do otrzymania najważniejszych związków tego metalu. Produktem wyjściowym może być dermatol lub preparat kontrastowy.

„Surowiec" w ilości ok. 5 g wsyp do parowniczki po czym wlej 20 cm^3 stężonego kwasu azotowego. Całość dokładnie wymieszaj i bardzo powoli ogrzewaj. W czasie ogrzewania ze stężonym kwasem azotowym następuje reakcja podwójnej wymiany oraz rozkład zasadowego galusanu bizmutu lub zasadowego węglanu bizmutu. W ostatecznym wyniku w roztworze zgromadzi się ***azotan bizmutu*** $Bi(NO_3)_3$, zaś na dno parowniczki opadną zwęglone resztki substancji organicznych lub pozostałe składniki preparatu kontrastowego.

Teraz klarowny roztwór $Bi(NO_3)_3$ odsącz, zatęż przez

odparowanie wody i postaw do krystalizacji. Następnego dnia 4 g otrzymanych kryształów $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ rozpuść w 5 cm^3 5% kwasu azotowego, a następnie dodaj 10 cm^3 15% roztworu wodorotlenku sodu. Po dodaniu wodorotlenku roztwór silnie zmętnieje na skutek wytrącania się zawiesiny $Bi(OH)_3$.

Do takiego mlecznego roztworu z zawiesiną dodaj parę kropelek stężonego NaOH i całość mieszaj, aby się sklarowała. Następnie dolej jeszcze 5 cm^3 gliceryny i 10 g glikozy lub miodu. Całość mieszając ogrzewaj do temperatury 100°C. Łatwo zauważysz wytrącanie się i gromadzenie na dnie naczynia czarnego osadu. Jest to metal bizmut.

Jeżeli próbka przesączu o odczynie silnie alkalicznym nie ciemnieje po ogrzaniu z niewielką ilością glikozy, osad odsącz, a następnie przemyj gorącym 5% wodorotlenkiem sodu, wodą destylowaną, 5% kwasem siarkowym i znów wodą, aż do otrzymania przesączu o odczynie obojętnym.

Jeżeli bizmut zamierzasz natychmiast użyć, do otrzymania jego związków lepiej jest go nie topić, ale pozostawić w stanie sproszkowanym.

Azotan bizmutu



$$Bi + 4HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + NO\uparrow.$$

Do 13 g kwasu azotowego o gęstości 1,3, ogrzanego w kolbie do temperatury 90°C dodaj porcjami 4 g sproszkowanego bizmutu. Wydzielają się przy tym brunatne

tlenki azotu. Kolbę odstaw, a po upływie 1—2 dni otrzymany roztwór odparowuj na łaźni wodnej dotąd, aż ochłodzona próbka roztworu zacznie krzepnąć na krystaliczną masę. Roztwór pozostaw wówczas do krystalizacji na przeciąg kilkunastu godzin. Wydzielone kryształy odsącz i przemyj mieszaniną 1,6 cm^3 kwasu azotowego z 5 cm^3 wody. Kryształy suszy się w eksykatorze nad wapnem palonym.

Warto zapamiętać, że azotan bizmutu rozpuszcza się w kwasie azotowym, wodorotlenku potasu, a także w eterze i acetonie. Natomiast po rozcieńczeniu wodą z azotanu bizmutu wytrąca się nierozpuszczalny osad zasadowego azotanu bizmutu.

Spotkasz się tu z dosyć rzadkim zjawiskiem wśród rodziny związków organicznych. Mianowicie sól jest rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, zaś nierozpuszczalna w wodzie. I to radziłbym Ci dobrze zapamiętać. Dzieje się tak dlatego, iż pod wpływem wody azotan bizmutu ulega hydrolizie, co prowadzi do powstawania azotanu zasadowego.

Odczynnik Dragendorffa

Mając już azotan bizmutu możesz wykonać odczynnik Dragendorffa, służący do wytrącania alkaloidów.

0,4 g azotanu bizmutu rozpuść w 1 cm^3 stężonego kwasu azotowego i zmieszaj z roztworem 1,3 g jodku potasu w 1,5 cm^3 wody. Po 24 godzinach odsącz klarowną ciecz znad osadu. Przesączona ciecz stanowi gotowy już odczynnik Dragendorffa.

A oto jak możemy wykorzystać ten odczynnik np. do wykrycia alkaloidu kofeiny w herbacie lub kawie.

Do 1 cm^3 mocnej esensji herbacianej lub kawy dodaj 2 krople 1% kwasu solnego. Następnie kroplę badanej cieczy nanieś bagietką na szybkę szklaną, położoną na czarnym papierze (chodzi tu o ciemne tło). Tuż obok niej drugą bagietką umieść na szkle kroplę naszego odczynnika. Teraz pręcikiem szklanym połącz obie krople.

Patrząc z góry, zauważysz (na ciemnym tle) tworzenie się osadu lub zmętnienie powstające na granicy zetknięcia roztworów.

Reakcję tę dają takie popularne alkaloidy jak kofeina, kodeina, teobromina (zawarta w naturalnym kakao).

O bizmucie metalicznym

Cechy tego pierwiastka są doprawdy istnym zlepkiem kontrastów. Wspominałem już, że azotan bizmutawy rozpuszcza się doskonale w acetonie i eterze, ulega zaś rozkładowi pod działaniem wody. Z kolei metaliczny bizmut jest miękki niczym ołów, a więc daje się łatwo kroić nożem, ale jest przy tym wyjątkowo kruchy.

Dalej większość metali stopiona zwiększa swoją objętość, zaś krzepnąc — kurczy się. Bizmut natomiast zachowuje się wręcz odwrotnie. Ogrzany do stopienia zmniejsza swą objętość, zaś krzepnąc zwiększa ją.

Tę ciekawą i rzadką właściwość bizmutu wykorzystuje się m. in. do sporządzania stopów łączących szkło z metalem, np. w strzykawkach lekarskich. Dzięki zawartości bizmutu, stop taki, krzepnąc miminalnie zwiększa swoją

objętość, dzięki czemu bardzo szczelnie i mocno łączy szkło z metalem.

Do spajania szkła z metalami możesz wykonać stop o składzie:

ołów — 50%
bizmut — 37,5%
cyna — 12,5%.

Skoro już mowa o stopach, to nie sposób pominąć następnej anomalii bizmutu, a mianowicie ogromnego przedziału pomiędzy temperaturą topnienia a temperaturą wrzenia.

Otóż temperatura topnienia bizmutu wynosi 271°C, zaś wrzenia — 1560°C. Stąd stosunek temperatury topnienia do temperatury wrzenia wynosi 1 : 5,76. Dla przykładu, stosunek ten dla paru pospolitych metali wynosi:

dla Cr — 1 : 1,36
dla Zn — 1 : 2,16
dla Cd — 1 : 2,39
dla Mn — 1 : 1,51
dla Cu — 1 : 2,12

Zdradliwa łyżeczka

Wyobraź sobie, że podano Ci szklankę gorącej herbaty. Utartym zwyczajem, wsypujesz do niej w zależności od gustu 1—2 łyżeczki cukru, po czym inną łyżeczką, tą należącą do szklanki, zaczynasz mieszać zawartość naczynia. Nagle ogarnia Cię zdziwienie, ba, przerażenie. Oto łyżeczka raptem mięknie, po czym jak gdyby rozpuszcza się w herbacie.



Jeden wnikliwy rzut oka wystarcza na stwierdzenie, że było to nie rozpuszczenie, lecz stopienie. Nie zmienia to jednak postaci rzeczy, iż zamiast łyżeczki obecnie z bardzo niewyraźną miną trzymasz w ręku smutne jakieś resztki rączki, zaś reszta w postaci połyskującej kałuży spoczywa teraz na dnie Twojej szklanki z herbatą.

Dowcip z taką łyżeczką jest autentyczny, dobry i nieszkodliwy, tylko wymaga wielu przygotowań.

Pytasz oczywiście — z czego przygotować taką łyżeczkę, która topiłaby się już w gorącej herbacie, czyli w temperaturze ok. 85—90°C.

Odpowiedź jest w zasadzie bardzo prosta. — Łyżeczkę należy wykonać z niskotopliwego stopu, w skład którego musi wchodzić bizmut. Metal ten bowiem odznacza się przedziwną cechą obniżania temperatury topnienią stopów, do których zostanie dodany. A więc, jeśli do stopu ołowiu z cyną i kadmem dodasz bizmutu, uzyskasz wówczas kompozycję metali topiącą się właśnie już w gorącej herbacie, a ściślej, w temperaturze około 65°C. A

przecież temperatury topnienia poszczególnych składników są kilkakrotnie wyższe:

cyna 231°C ołów 327°
kadm 320°C bizmut 271°C.

Nic więc dziwnego, iż dzięki tak cennym właściwościom od wielu już lat bizmut jest powszechnie stosowany do produkcji niskotopliwych stopów, zwanych od nazwisk odkrywców **stopami: Wooda, Rossego, Newtona** czy **Lipowitza.** Zmieniając skład ilościowy tych czterech metali, możesz uzyskiwać stopy o temperaturze topnienia zawartej w granicach 60—150°C. Tego rodzaju niskotopliwe stopy mają ciekawe i różnorodne zastosowania. Stosowane są do wyrobu najróżniejszych bezpieczników topikowych, w licznych procesach galwanoplastycznych, drukarskich, farbiarskich itp.

Właściwie wątpię, abyś mógł któryś z tych stopów wykonać w swoim laboratorium. Abyś jednak sam to stwierdził, jak również, abyś zapoznał się z nimi chociaż teoretycznie, podaję Ci poniżej składy ilościowe kilku najpospolitszych niskotopliwych stopów.

Temp. topn. [°C]	Składnik %				Nazwa stopu
	Bizmut	Cyna	Kadm	Ołów	
ok. 65°	50	12,5	12,5	25	stop Wooda
ok. 70°	50	13,3	10	26,7	,, Lipowitza
ok. 91°	50	20	—	30	,, Lichtenberga
ok. 93°	50	25	—	25	,, Rossego
ok. 102°	53,9	25,9	20,2	—	,, Newtona
ok. 143°	—	51,2	18,2	30	,, Schmidta



BOR **B**

Borum

Temp. topnienia	Gęstość	Temp. wrzenia
2300 °C; 2573 K	2,3 g/cm³	2550 °C; 2823 K

Wartościowość: III

Bor odkryty został w roku 1808 niemal jednocześnie przez chemików francuskich oraz angielskich. Kto rzeczywiście pierwszy dokonał odkrycia, trudno dziś roz-

strzygnąć. Pewne jest natomiast, że o swym odkryciu pierwsi ogłosili Francuzi: Gay-Lussac i Thénard. Pomimo to musiało upłynąć aż 100 lat, zanim pierwiastek ten otrzymano w stanie czystym. Zarówno bowiem preparaty Anglików, jak i Francuzów były silnie zanieczyszczone.

Popularny, czy też nie?

Odpowiadając na pytanie, czy bor należy do pierwiastków popularnych, z którymi mamy często do czynienia, pewnie się chwilę zawahasz, a później dasz odpowiedź przeczącą:

— Bor? Bor, z tym pierwiastkiem nie stykamy się przecież na co dzień.

No, niezupełnie. Oczywiście z czystym borem spotykają się tylko nieliczni fachowcy i to też tylko sporadycznie. Natomiast wbrew pozorom związki boru i otrzymywane z nich preparaty są bardzo popularne, a dzięki temu spotykają się z nimi wszyscy chemicy i niechemicy na każdym kroku.

Weź chociażby jakikolwiek przedmiot metalowy pokryty gładką, twardą jak szkło emalią. Właśnie w skład tych emalii pokrywających wanny, pralki, kuchenki, piecyki, lodówki, garnki czy też zlewozmywaki, wchodzą nieodzownie związki boru.

A wszelkie przedmioty niklowane? Pokrywająca je warstewka metalicznego niklu została nałożona z kąpieli galwanicznej, zawierającej obok soli niklu również zwią-

zek boru. Przekonasz się o tym, czytając rozdział poświęcony niklowi.

Podobnych przykładów zastosowania boru można by wymienić jeszcze wiele.

Boraks i kwas borowy

Do najpopularniejszych i łatwych do nabycia związków boru należy kwas borowy oraz boraks.

Dziwnym doprawdy związkiem jest ***kwas borowy,*** związek o wzorze H_3BO_3. Można go nabyć w aptece pod nazwą *kwas borny.* Są to białe, jak gdyby tłuste w dotyku płatki dosyć słabo rozpuszczalne w wodzie. Pomimo grupy wodorowej oraz nazwy „kwas", jest to kwas dosyć osobliwy. Po pierwsze, a sprawa to dosyć rzadka w rodzinie kwasów nieorganicznych, występuje on w postaci stałej. Tak, przypominam raz jeszcze, H_3BO_3 to białe krystaliczne łuski, sprawiające w dotyku wrażenie tłustych.

W gorącej wodzie kwas borowy rozpuszcza się jako tako, ale o dziwo, nie barwi wcale na czerwono lakmusowego papierka, ani też nie przewodzi prądu elektrycznego.

No cóż, kwas borowy jest kwasem wyjątkowo słabym, gdyż rozpuszczając się w wodzie w minimalnym tylko stopniu ulega dysocjacji elektrolitycznej.

Jeżeli teraz kwas borowy zaczniesz powoli ogrzewać to już w temperaturze 100°C traci on jedną cząsteczkę wody, przechodząc w ***kwas metaborowy HBO₂.***



$$H_3BO_3 \xrightarrow{temp.} HBO_2 + H_2O\uparrow.$$

Przy dalszym ogrzewaniu, w temperaturze 140°C kwas metaborowy traci następną cząsteczkę wody, przechodząc w ***kwas czteroborowy $H_2B_4O_7$***.



$$4\,HBO_2 \xrightarrow{temp.} H_2B_4O_7 + H_2O\uparrow.$$

Przez bardzo silne wyprażenie kwasu borowego otrzymuje się ***trójtlenek boru B_2O_3***.



$$2\,H_3BO_3 \xrightarrow{temp.} B_2O_3 + 3\,H_2O\uparrow.$$

Tak uzyskany trójtlenek boru stanowi już surowiec do otrzymywania wolnego boru. Zwykle wykorzystywana tu jest znana Ci już metoda *aluminotermiczna:*



$$B_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,B + Al_2O_3.$$

Właśnie dzięki ogromnej ilości ciepła, powstającej w wyniku łączenia się glinu z tlenem, wytwarzana jest odpowiednio wysoka temperatura, bowiem bor topi się aż w temperaturze 2300°C.

Drugi po kwasie borowym bardzo popularny związek boru to ***boraks***. W języku chemicznym nosi on nazwę ***czteroboranu sodu $Na_2B_4O_7$***. Związek ten powszechnie stosowany w medycynie, gospodarstwie domowym (do tępienia karaluchów), jak też i w technice jako topnik przy lutowaniu twardym, możesz z powodzeniem wykonać we własnym zakresie.

A oto dwa przepisy:



1) $$4\,H_3BO_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O$$

W 40 cm³ wody rozpuść 4 g NaOH, roztwór ogrzej do wrzenia i wsyp do niego, stale mieszając, 12 g H_3BO_3.

Gdy cały kwas już się rozpuści, zlewkę wstaw do lodówki, a następnego dnia otrzymasz piękne kryształy boraksu.



2) $4\,H_3BO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6\,H_2O$

W 150 cm³ wrzącej wody rozpuść 130 g Na_2CO_3, po czym, stale ogrzewając roztwór, dodaj do niego 120 g kwasu borowego. Po rozpuszczeniu się kwasu odstaw zlewkę na 2—3 dni do krystalizacji. Dla ścisłości muszę jeszcze dodać, że otrzymany tymi metodami boraks jest zawsze uwodniony, czyli jego prawidłowy wzór wygląda tak:



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$$

Aby z takiego związku otrzymać bezwodny czteroboran sodu, musisz związek uwodniony ogrzewać do temperatury 400°C

Boraks jest solą bardzo słabego kwasu i mocnej zasady, czyli zgodnie z obowiązującymi w chemii prawami, w wodnych roztworach ulega hydrolizie. Objawia się to m. in. tym, iż w wodnych roztworach sól ta posiada odczyn alkaliczny. Ale nie to jest chwilowo najważniejsze. Jak wiemy, takie mieszane „małżeństwa" słabych kwasów z mocnymi zasadami są związkami nietrwałymi i bardzo chętnie ulegają reakcjom wymiany. Zaraz się o tym przekonasz, produkując kwas borowy.

A oto prosty przepis na otrzymanie tego związku. Surowcem Twoim będzie boraks.

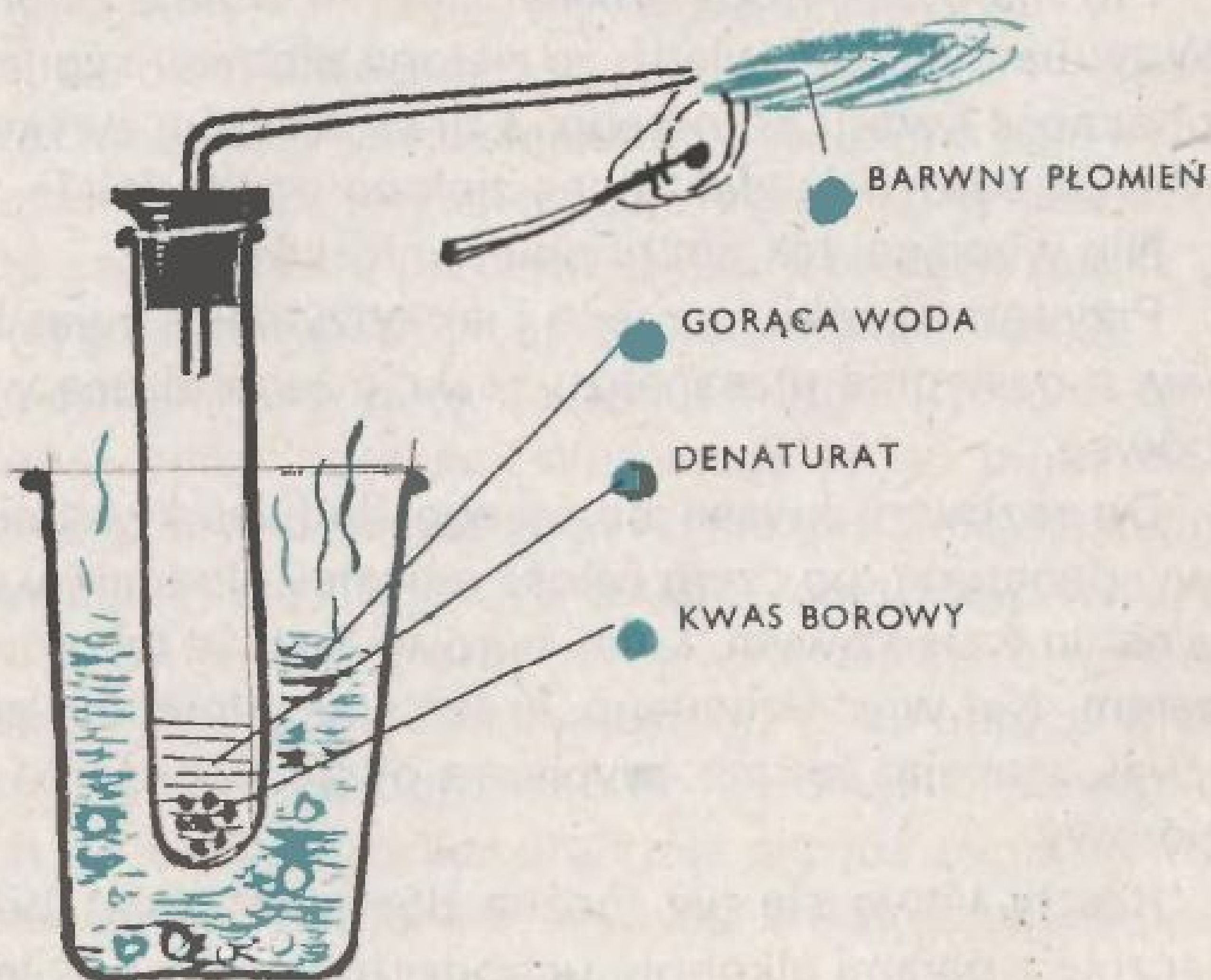
10 g boraksu rozpuść w 20 cm³ wrzącej wody. Po całkowitym już rozpuszczeniu dodaj 1,5 cm³ stężonego

H_2SO_4, po czym naczynie odstaw, aby zawartość ostygła. Po oziębieniu wytworzą się białe, łuskowate płatki kwasu borowego. Odsącz je i postaraj się przekrystalizować.

Zielony płomień = kwas borowy

Do probówki dopasuj szczelnie korek gumowy. W korku tym wywierć otwór i osadź w nim cienką rurkę szklaną, która powinna być lekko zgięta i zwężona na jednym końcu, tak jak to widzisz na rysunku.

A potem do probówki wsyp parę gramów kwasu borowego, wlej 2—3 cm^3 denaturatu (byle nie więcej), butelkę z resztą wynieś do innego pokoju.



Probówkę zamknij korkiem z rurką, potrząśnij kilka razy i wstaw do naczynia z gorącą wodą. Po chwili do zwężonego wylotu rurki przyłóż zapaloną zapałkę. Natychmiast powstaje długi wąski język płomienia. Zwróć uwagę na jego barwę — jest wyraźnie zielona. Właśnie ta wyraźnie zielona barwa płomienia dowodzi, iż w probówce znajduje się kwas borowy.

A co będzie — pytasz — jeżeli zamiast kwasu borowego do probówki wsypię boraks?

Świetnie, wykonaj taką próbę. Do czystej probówki wsyp kilka gramów boraksu, dolej 2—3 cm^3 kwasu siarkowego, tyleż denaturatu, całość zamknij, wstrząśnij, ogrzej i zapal płomień... Widzisz, uzyskałeś identyczny jak i poprzednio, piękny, zielony płomień.

I to ma być metoda analityczna? — wołasz oburzony. W tytule była zapowiedź, że zielony płomień sygnalizuje obecność kwasu borowego, a tu tymczasem zwykle boraks daje również efektowną zieloną pochodnię!

Nie wyciągaj tak pochopnie wniosków.

Przypomnij sobie, z czego i jak otrzymałeś kwas borowy, a następnie przeanalizuj reakcję zachodzącą w probówce.

Do roztworu kwasu borowego dodałeś kwas siarkowy, denaturat, po czym całość ogrzałeś. Jednak w porównaniu z siarkowym, kwas borowy jest, że tak powiem, zerem. Nic więc dziwnego, iż ten zdecydowanie mocny kwas, atakując boraks, wypiera z niego słabiuteńki kwas borowy.

Reszty łatwo się już można domyślić: kwas borowy łącznie z parami alkoholu uchodzi rurką i barwi płomień

na zielono. Tak więc doświadczenie z boraksem nie stoi wcale w sprzeczności z tytułem tego podrozdziału.

Perła boraksowa

W jaki sposób sprawdzić, czy dany metal jest np. chromem, niklem albo kobaltem? Lub też, co zrobić, aby dowiedzieć się, czy dany kawałek stopu zawiera, dajmy na to, miedź, mangan lub żelazo?

Odpowiedzi na tego typu pytania może Ci dostarczyć tzw. perła boraksowa, a ściślej biorąc, jej barwa.

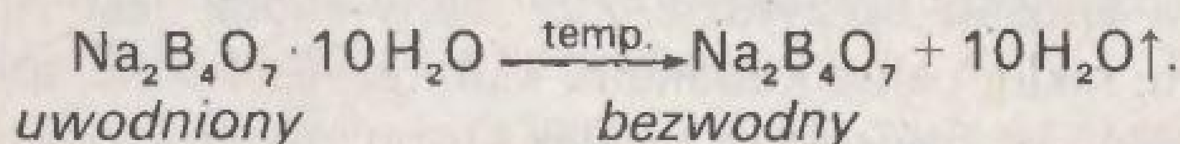
W zależności od obecności badanego metalu oraz trzymania jej w płomieniu utleniającym czy też redukującym, perła boraksowa może przybierać barwę szarą, brunatną, zieloną, niebieską, fioletową, czerwoną.

Ba, ale co to takiego jest to perła boraksowa? — pytasz.

Weź kawałek drucika stalowego i zagnij na jego końcu maleńkie oczko. Koniec drucika ogrzewaj w płomieniu aż do czerwoności, po czym szybkim ruchem zanurz go w przygotowanym obok sproszkowanym boraksie.

Po uniesieniu w górę, na oczku drutu pozostanie przylepiona bryłka boraksu. Wprowadź ją do płomienia i ogrzewaj. Bryłka początkowo rośnie, puchnie, następnie znów kurczy się, topiąc na szklistą masę. Za pierwszym stopieniem w oczku drucika utworzy się tylko maleńka kuleczka. Aby ją powiększyć, zanurz ją na gorąco w boraksie i ponownie ogrzewaj. Po 2—3 takich manipulacjach, w oczku drucika uformuje się już spora szklista przezroczysta i bezbarwna kropelka. Właśnie taką kropelkę nazywamy perłą boraksową.

Bardzo silne puchnięcie boraksu podczas ogrzewania spowodowane jest rozprężającą się parą wodną. Zwykły boraks w swojej cząsteczce zawiera aż 10 cząsteczek wody, która podczas ogrzewania zamienia się w parę i uchodzi:



$$\underset{uwodniony}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} \xrightarrow{temp.} \underset{bezwodny}{Na_2B_4O_7} + 10H_2O\uparrow.$$

A więc naszą perłę w oczku drucika tworzy bezwodny stopiony boraks.

A teraz **uwaga**: Na kawałeczek kartonu nasyp odrobinę glejty ołowiowej (tlenek żółty) lub minii ołowiowej (tlenek czerwony). Gorącą perełką boraksową dotknij jednego z tych związków, po czym perełkę ogrzewaj w płomieniu początkowo redukującym, a następnie utleniającym.

Powstaje ***boran ołowiu (I),*** który w płomieniu redukującym rozkłada się z wydzieleniem wolnego ołowiu. Metal ten zabarwia wówczas perełkę na ciemnoszaro.

Na gorąco strąć zabarwioną już perełkę i uformuj w oczku drugą czystą. Teraz z kolei rozgrzaną do czerwoności perełkę boraksową dotknij sproszkowanego ***siarczanu miedzi (II) $CuSO_4$***. Przy prażeniu w płomieniu utleniającym perełka zabarwi się na niebiesko, zaś w płomieniu redukującym — na czerwono.

W poniższej tabelce podaję Ci zestawienie barw zimnych i gorących pereł boraksowych, otrzymywanych w płomieniu utleniającym, jak też i redukującym, w zależności od rodzaju metalu.

Barwa	Płomień utleniający		Płomień redukujący	
	na gorąco	na zimno	na gorąco	na zimno
szara			Ag, Pb, Bi Sb, Cd, Ni Zn	Ag, Pb, Bi Sb, Cd, Ni Zn
żółta	Ag, Fe			
brunatna		Ni		
zielona	Cu	Cr	Fe, Cr	Fe, Cr
niebieska	Cu, Co	Co	Co	Co
fioletowa	Mn	Mn		
czerwona	Fe			Cu

Pragnę Ci podać jeszcze jedno wyjaśnienie.

Otóż do badań metodą perły boraksowej powinno się używać drucika platynowego, gdyż sama platyna nie barwi perełki. Wiedząc jednak dobrze, że drucik platynowy jest dla większości amatorów eksperymentu niedostępny, zaproponowałem stosowanie drutu stalowego. Oczywiście będzie się on stopniowo utleniał i częściowo barwił perełkę. Dlatego też perełki musisz często zmieniać.

Lutowanie i emalie

Jeżeli posiadasz duży palnik gazowy lub dysponujesz piecem węglowym, możesz wykonać takie oto doświadczenie. — W płomieniu palnika lub w piecu ogrzej do czerwoności pasek blachy stalowej. W tym czasie przy-

gotuj też boraks oraz kawałek blaszki lub drutu mosiężnego. Gdy blacha stalowa ogrzeje się już do czerwoności, umieść na niej posiadany skrawek mosiądzu, po czym całość ogrzewaj dalej. Najprawdopodobniej mosiądz stopi się, ale po nachyleniu paska blachy spłynie z niej nie pozostawiając śladu.

Wobec tego następne doświadczenie wykonaj w inny sposób. Ogrzewaj do czerwoności pasek blachy stalowej, posyp go obficie boraksem i gdy przestanie się już pienić (zeszkli się), połóż w to miejsce skrawek mosiądzu. Całość przysyp jeszcze boraksem i ponownie ogrzej. Tym razem już po chwili mosiądz stopi się i zwiąże ze stalą.

Ostudź próbkę i obejrzyj ją dokładnie. Oto mosiądz rozlał się po stali i związał się z nią świetnie. Temu związaniu się walnie pomógł boraks. To on właśnie rozpuścił w sobie zarówno tlenki żeleza, jak i mosiądzu, a przez to umożliwił związanie się tym metalom.



Bez boraksu nie ma mowy o lutowaniu stali mosiądzem, miedzią czy srebrem.

Dzięki zdolnościom rozpuszczania w sobie tlenków metali oraz wiązania się z metalami, boraks jest podstawowym składnikiem emalii, czyli szkliw, nakładanych na wszelkie wyroby metalowe.



CHLOR	Cl

Chlorum

Gęstość
3,2 g/cm³

Temp. topnienia
−101,6°C; 171,4 K

Temp. wrzenia
−34,6°C, 238 K

Wartościowość
I

W roku 1774 skromny aptekarz szwedzki, Karol Schele, pracując w na wpół zawalonej szopie, którą przerobił na laboratorium, stwierdził ponad wszelką wątpli-

wość, że gaz wydzielający się w wyniku działania witriolu (kwasu siarkowego) na braunszytyn (tlenek manganu (IV) zmieszany z solą kamienną, jest nowym, nie badanym jeszcze pierwiastkiem.

Był to chlor. Pomimo że został on odkryty w XVIII wieku, to jeszcze przez cały wiek XIX toczyły się zażarte spory, czy aby na pewno jest on pierwiastkiem. Chodziło mianowicie o to, że chlor w połączeniu z wodorem daje ***chlorowodór HCl,*** który rozpuszczony w wodzie jest mocnym kwasem.

Tymczasem wielki autorytet, uczony francuski Lavoisier, zbyt pochopnie stwierdził, że kwasy są to produkty reakcji tlenków niemetali z wodą. W przypadku znanych wówczas kwasów, a więc siarkowego, azotowego czy fosforowego, stwierdzenie takie było słuszne. Tym niemniej w klasyfikacji wprowadzonej przez siebie, Lavoisier nie przewidział możliwości istnienia kwasów beztlenowych. Dlatego to przez długie lata chloru nie chciano uznać za pierwiastek, lecz poczytywano go za jakiś tlenek. Ba, ale jakiego pierwiastka?

Temu hipotetycznemu pierwiastkowi nadano nawet nazwę — *Murium* oraz symbol *Mu,* stąd też pochodzi stara nazwa kwasu solnego, do dziś spotykana w recepturze aptecznej — *acidum muriaticum.* O tym, jak mniemanie to było silnie zakorzenione, najlepiej świadczy fakt, iż jeszcze w latach 80 ubiegłego stulecia zostały podjęte poważne prace nad „rozłożeniem" chloru w celu wykrycia i zbadania hipotetycznego pierwiastka murium. Jak się domyślasz, prace te były bezowocne.

Nie dziw się jednak zbytnio tym poszukiwaniom, prze-

cież nawet tak wielkim ówczesnym chemikom, jak Gay-Lussacowi, Berhollelowi czy też Thénardowi, nie chciało się w głowie pomieścić, iż może istnieć kwas nie zawierający tlenu.

Z czego i jak?

Zanim przystąpimy do otrzymywania chloru oraz wykonywania z nim doświadczeń, pragnę Ci przypomnieć o **konieczności zachowania wielkiej ostrożności.** *Chlor jest dla naszego organizmu bardzo szkodliwy. Dlatego też trzeba do minimum zlikwidować niebezpieczeństwo wdychania go.* Dlatego również pod żadnym pozorem **nie wolno Ci wywiązywać większych ilości chloru,** *cała aparatura musi być zupełnie szczelna, a pomieszczenie, w którym pracujesz, dokładnie przewietrzane.*

Laboratoryjnych metod otrzymywania gazowego chloru znamy bardzo wiele. Pozornie najprostszą, ale w wykonywaniu kłopotliwą jest metoda zastosowania jeszcze przez samego odkrywcę tego gazu, to jest K. Schele'a.

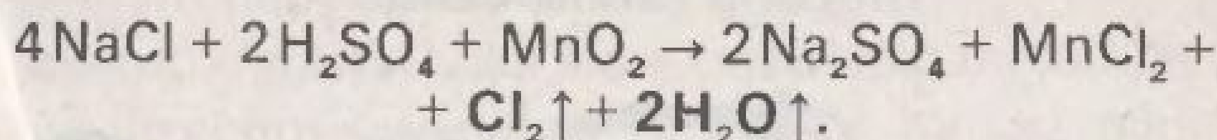
Mianowicie naturalny ***tlenek manganu*** zwany ***braunsztynem*** MnO_2 miesza się z solą kamienną, po czym dodaje stężony kwas siarkowy. Zachodzą wówczas równolegle 3 następujące reakcje:


1) $4NaCl + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl\uparrow$


2) $4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_4 + 2H_2O\uparrow$


3) $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow$

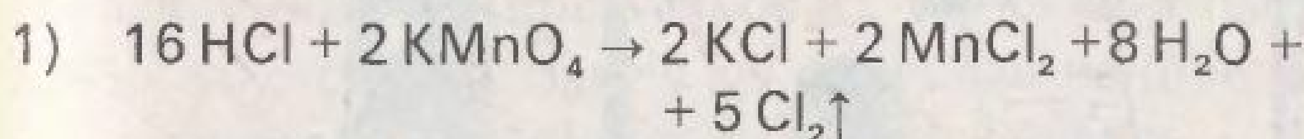
czyli sumarycznie



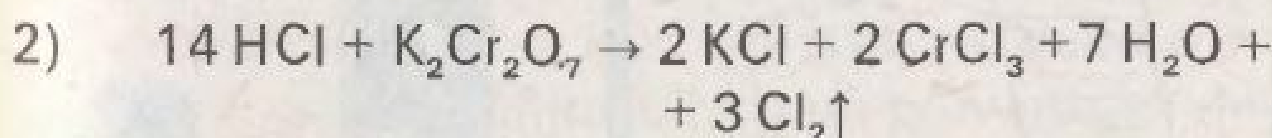
$$4NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + MnCl_2 + \mathbf{Cl_2}\uparrow + \mathbf{2H_2O}\uparrow.$$

Dziś w laboratorium o wiele prościej wywiązujemy chlor, działając kwasem solnym na ***nadmanganian potasu*** $\boldsymbol{KMnO_4}$ lub ***dwuchromian potasu*** $\boldsymbol{K_2Cr_2O_7}$.

Zachodzące wówczas reakcje można ująć równaniami:



1) $$16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$$



2) $$14HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2\uparrow$$

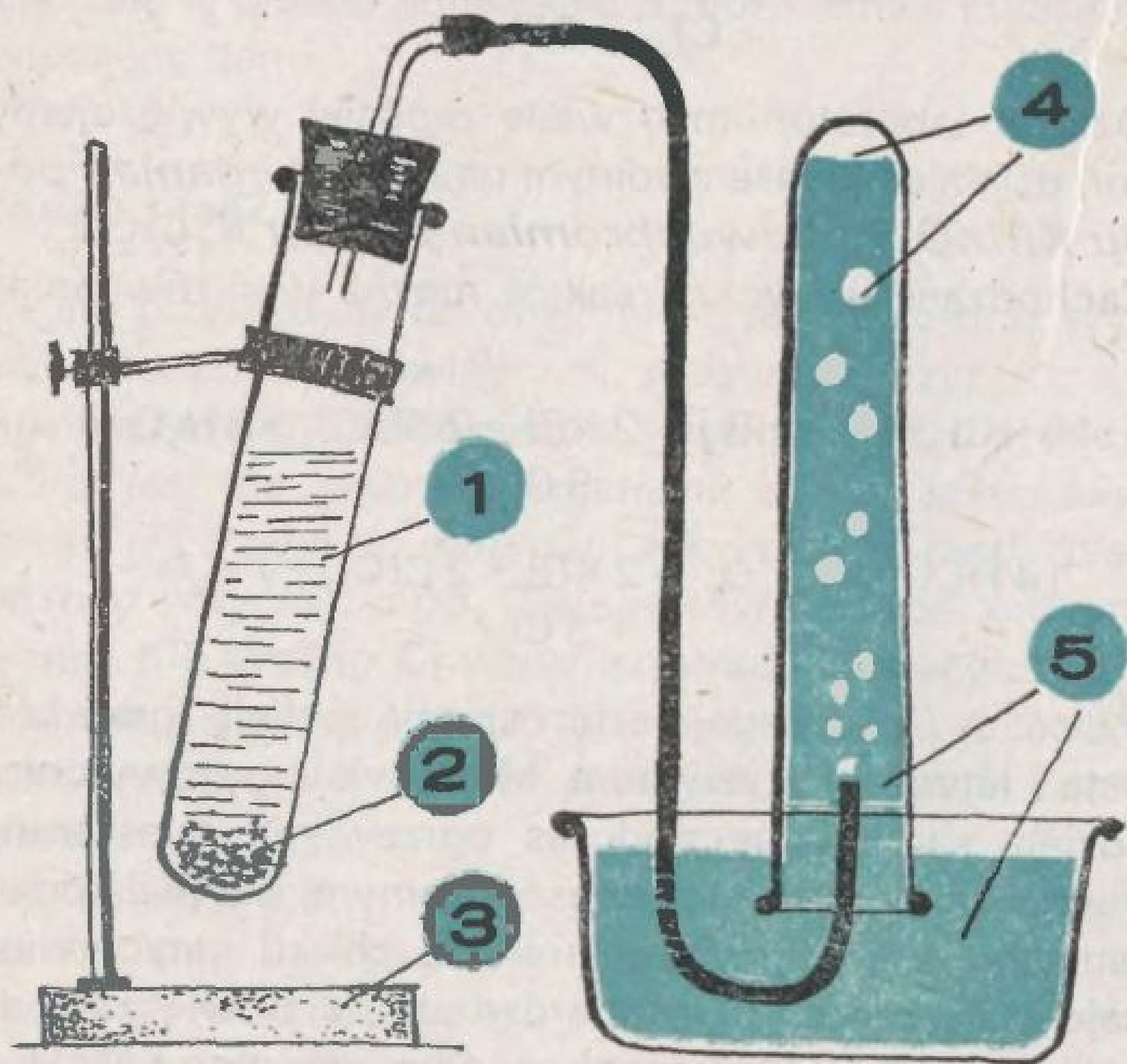
Polecam Ci szczególnie tę ostatnią reakcję, gdyż jest prosta i łatwa do przerwania. Mianowicie gazowy chlor wydziela się jedynie podczas ogrzewania mieszaniny dwuchromianu potasu z kwasem solnym. Z chwilą przerwania ogrzewania wydzielanie się chloru natychmiast ustaje. Okoliczność ta jest bardzo ważna, bowiem w odróżnieniu od $K_2Cr_2O_7$ raz wykonana mieszanina $KMnO_4$ z HCl będzie stale wydzielać chlor, aż do całkowitego przereagowania surowców, przy czym nie możesz reakcji tej przerwać.

Ostatni wreszcie z chemicznych prostych sposobów wywiązywania chloru polega na działaniu kwasem solnym na produkt handlowy — ***wapno chlorowane,*** czyli tzw. *chlorek* do prania:



$$2HCl + CaCl(OCl) \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow.$$

Wywiązywanie chloru metodą chemiczną



1 KWAS SOLNY

2 CHLOREK

3 STATYW

4 CHLOR

5 CIEPŁA SOLANKA

Wywiązywanie chloru radzę prowadzić w aparacie pokazanym na rysunku (s. 78).

Koniecznie trzeba kilka słów poświęcić metodom zbierania i przechowywania chloru. Otóż musisz pamiętać, że gaz ten doskonale rozpuszcza się w wodzie. Dlatego też zbierać go należy nie nad powierzchnią wody, lecz nad stężonym ciepłym roztworem solanki. Ponieważ chlor jest kilkakrotnie cięższy od powietrza, przy zbieraniu tego gazu rurkę doprowadzającą chlor możesz wprowadzić wprost na dno wąskiego, wysokiego naczynia. Chlor, jako cięższy, będzie się gromadził na dnie naczynia, wypierając stopniowo ku górze powietrze.

Jeżeli dysponujesz źródłem prądu stałego o napięciu 2—20 V, możesz chlor otrzymać prowadząc elektrolizę wodnego roztworu NaCl. Jako elektrody radzę użyć pałeczki węglowe. Podczas elektrolizy chlor wydzielać się będzie na anodzie, czyli elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem źródła prądu.

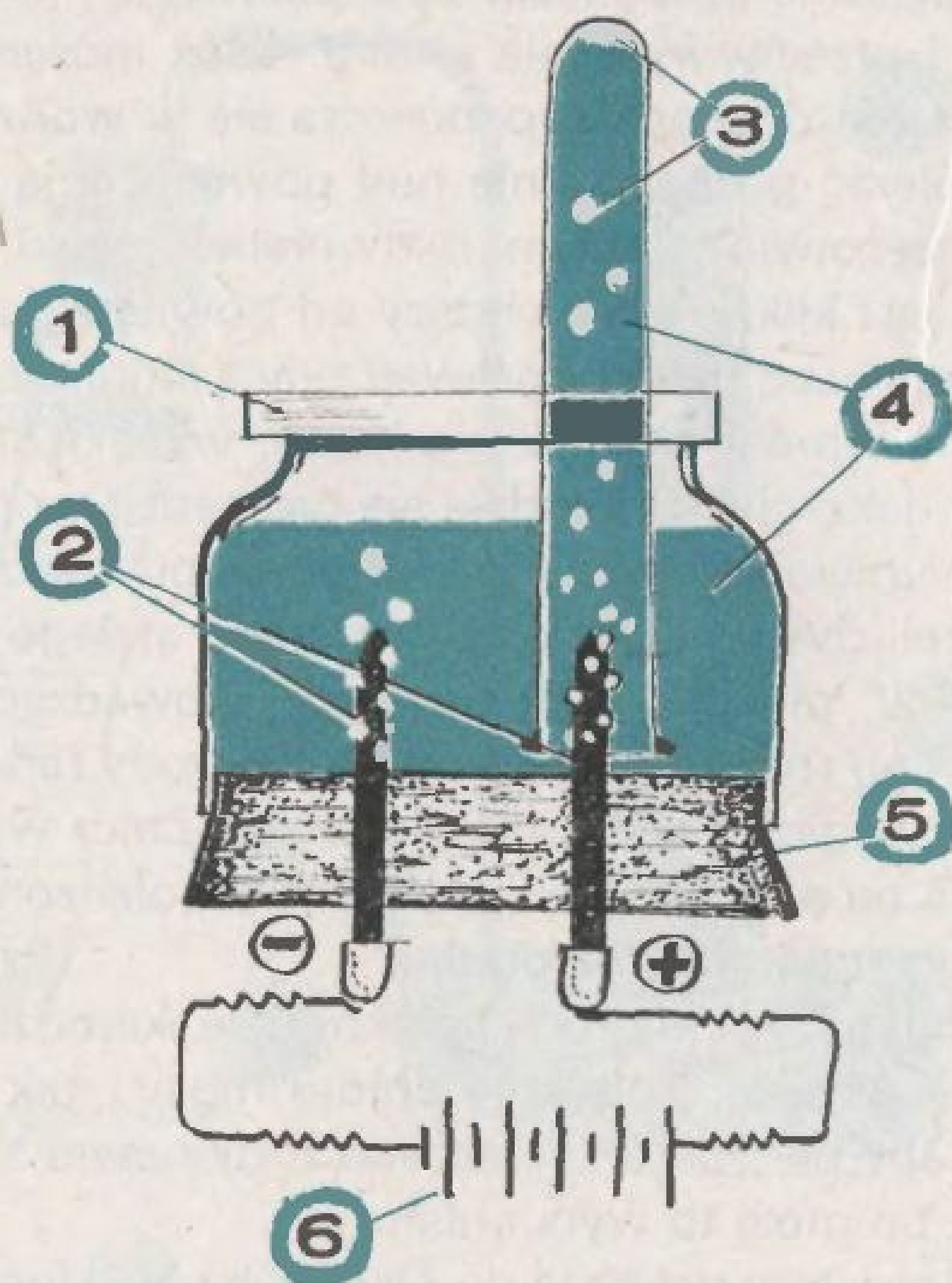
Pamiętaj, że na drugiej elektrodzie, katodzie, wydziela się gaz wodór. Zbieranie chloru musisz tak zorganizować, aby nie został zanieczyszczony nawet śladami wodoru, bo grozi to wybuchem.

Najprostszy przyrząd do elektrolizy, wykluczający mieszanie się obu gazów, widzisz na rysunku (s. 80).

Chlor w akcji

Na długim drucie zawieś cienko rozklepaną blaszkę miedzianą. Koło słoika z chlorem ustaw palnik gazowy lub lampkę spirytusową. Następnie ogrzewaj blaszkę

Wywiązywanie chloru metodą elektrochemiczną



1 OBCIĘTY SŁOIK

2 PAŁECZKI WĘGLOWE

3 ZBIERANY CHLOR

4 ROZTWÓR NaCl

5 KOREK

6 ŹRÓDŁO PRĄDU 2—20 V

miedzianą zawieszoną na drucie i szybko, tak, aby nie zdążyła ostygnąć, wprowadź ją do słoika z chlorem.

Ze zdziwieniem zaobserwujesz, że blaszka rozgrzewa się aż do świecenia i poczyna się nawet „palić". Jak wytłumaczysz to zjawisko? Pomny doświadczenia z antymonem, bez wahania stwierdzisz, że mimo pozornego podobieństwa, reakcja, którą obserwowałeś, nie była spalaniem, lecz gwałtownym procesem łączenia się chloru z miedzią.

Tak, masz rację, ponieważ reakcji syntezy chloru z miedzią towarzyszy wydzielanie się wielkich ilości ciepła, stąd też twoja blaszka rozgrzała się aż do świecenia. Proces, który zaszedł, możesz przedstawić równaniem:



$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$

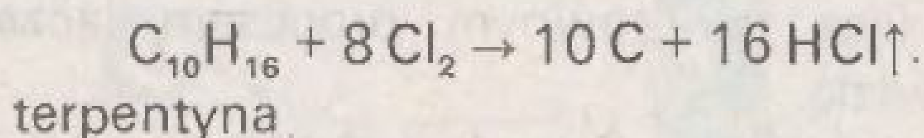
A teraz zobaczmy, jak chlor zachowuje się wobec związków organicznych. W tym celu kawałek bibuły potnij na skrawki, nasyć je terpentyną, a słoiczek z chlorem w celu ogrzania gazu wstaw do większego naczynia z gorącą wodą. Następnie zawieś na drucie parę skrawków bibuły nasyconej terpentyną i wprowadź je szybko do słoika z chlorem.

Teraz zaobserwujesz ciekawe zjawisko. Bibuła, podobnie jak poprzednio blaszki miedzi, samorzutnie „spala się", a jednocześnie powstają kłęby czarnego dymu. Okazuje się więc, że chlor atakuje substancje organiczne równie gwałtownie, jak nieorganiczne.

To co widziałeś, było reakcją łączenia się chloru z terpentyną. Terpentyna należy do grupy związków organicznych zwanych węglowodorami. Jej cząsteczki zbudo-

wane są więc tylko z atomów węgla i wodoru. Gdy zetkną się one z chlorem, a zwłaszcza ciepłym, ten ostatni poczyna odbierać terpentynie atomy wodoru i to tak gwałtownie, iż wytwarza się wysoka temperatura. To właśnie powoduje zwęglanie się bibuły.

Reakcję zachodzącą między terpentyną a chlorem możemy zapisać następująco:



$$\underset{\text{terpentyna}}{C_{10}H_{16}} + 8\,Cl_2 \rightarrow 10\,C + 16\,HCl\uparrow.$$

Widzisz więc, że w wyniku tej reakcji powstaje gaz chlorowodór i węgiel. Gęste kłęby czarnego dymu towarzyszące „paleniu się" terpentyny nie są niczym innym, jak drobniuteńkimi cząsteczkami wydzielającego się węgla.

A teraz jeszcze dziwniejsza reakcja. — Do słoika z ogrzanym chlorem wprowadź zawieszoną na drucie zapaloną malutką świeczkę choinkową. Logicznie biorąc powinna ona od razu zgasnąć, gdyż do palenia się niezbędny jest tlen, którego przecież w słoiku brak.

A jednak... Jeżeli doświadczenie to przeprowadzisz dostatecznie wolno i starannie, to przekonasz się, że świeczka nie zgaśnie, lecz będzie nadal płonąć w słoiku z chlorem. Dziwne doprawdy jest to palenie, bowiem więcej tu kopci niż światła, ale zawsze... Zakład, na przykład, z kolegami możesz wygrać, mówiąc, że potrafisz palić świeczkę w atmosferze beztlenowej.

Jak łatwo się domyślić, i ta na pozór niezrozumiała reakcja polega na łączeniu się chloru z wodorem cząsteczek parafiny.

Jak to jest z tym bieleniem?

Często się słyszy o bielących właściwościach chloru. Przekonaj się sam, jak to jest z tym bieleniem. Weź słoiczek z chlorem i szybkim ruchem wlej na jego dno 5 cm^3 stężonego ***kwasu siarkowego*** H_2SO_4. Po 2—3 godzinach do korka, takiego samego jak zamykający ów słoiczek z chlorem, na pinezce przyczep suchy skrawek barwnego materiału, np. jakiegoś kretonu, po czym możliwie szybko zamień korki. Okaże się, że nawet po 10—20 godzinach nie zaobserwujesz żadnej zmiany barwy tkaniny.

A teraz ten sam, czy inny skrawek barwnej tkaniny zwilż wodą i zawieś na korku w tym samym słoiczku z chlorem. Łatwo zauważysz zachodzący po prostu „w oczach" proces odbarwiania się tkaniny. W tym drugim doświadczeniu, zamiast tkaniny możesz użyć nawet płatek róży, peonii czy bratka.

A więc suchy chlor nie posiada właściwości bielących. Dlaczego jednak odbarwia w obecności wody?

Przede wszystkim sam chlor nie działa bieląco. Działanie takie wykazuje dopiero ***kwas podchlorawy HOCl,*** powstający w wyniku reakcji chloru z wodą. Nietrwały ten kwas ulega rozkładowi z wydzieleniem tlenu:



$$2\,HOCl \rightarrow 2\,HCl + O_2\uparrow.$$

A więc, reasumując — bieląco wcale nie działa chlor, lecz tlen wydzielający się podczas rozkładu kwasu podchlorawego.

Kto silniejszy?

Jako miłośnik eksperymentów znasz na pewno prostą reakcję bezprądowego, kontaktowego miedziowania przedmiotów stalowych. Oto żelazo zanurzone do roztworu soli miedzi, jako mniej szlachetne, ulega częściowemu rozpuszczeniu, zaś bardziej szlachetna miedź zostaje wydzielona z roztworu w postaci metalicznej.

Okazuje się, że podobne reakcje wzajemnego wypierania się roztworów można przeprowadzić też i z pierwiastkami niemetalicznymi. Stąd zaczerpniemy temat do następnego doświadczenia.

W 10 cm^3 wody rozpuść parę bezbarwnych kryształków ***bromku potasu KBr*** (odczynnik stosowany w praktyce fotograficznej). Do probówki tej wprowadź wylot rurki i przepuszczaj bardzo powoli strumień chloru. Już po przepuszczeniu pierwszych paru pęcherzyków chloru, na dnie roztworu w probówce pojawią się maleńkie brązowe kuleczki. W miarę przepuszczania chloru, zgromadzi się ich coraz więcej. Brązowe kuleczki to wolny brom, wydzielony w myśl reakcji:



$$2\,KBr + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + Br_2\downarrow.$$

A teraz w 10 cm^3 wody rozpuść kilkanaście bezbarwnych kryształków ***jodku potasu KI.*** Gdy przez roztwór taki przepuścisz pęcherzyki chloru, wówczas roztwór od razu ściemnieje wskutek wydzielania się nierozpuszczalnego w wodzie wolnego jodku, zgodnie z równaniem:



$$2\,KI + Cl_2 \rightarrow 2\,KCl + I_2\downarrow.$$

Obie opisane reakcje wypierania przez chlor bromu i jodu z roztworów wykorzystywane są już od dawna w przemyśle, np. do otrzymywania bromu i jodu z wody morskiej lub naturalnych solanek.



CHROM **Cr**

Chromium

Gęstość
7,1 g/cm³

Temp. topnienia	Wartościowość	Temp. wrzenia
1615°C; 1880 K	III, VI	2200°C, 2473 K

Chrom odkryty został dopiero w roku 1798, a więc niemal u zmierzchu wieku XVIII. Pomimo że mamy go ogólnie biorąc sporo w skorupie ziemskiej, to jednak

Europa należy do części świata najuboższych w rudy tego metalu.

Właśnie owa rzadkość występowania rud chromu w Europie, gdzie, jak wiadomo, działało najwięcej znanych chemików, przyczyniła się do stosunkowo późnego jego odkrycia. Po raz pierwszy wydzielono go z tzw. ***czerwonego szpatu ołowiu,*** czyli z rudy zawierającej chromian ołowiu. Ruda ta pochodziła z odległej Syberii.

Chrom jest najtwardszy ze wszystkich popularnie użytkowanych metali.

Z kolei związki chromu odznaczają się pięknymi barwami i pozwalają nam na wykonanie wielu ciekawych doświadczeń. Wiem już z praktyki, że jeżeli podaję przepisy na różne doświadczenia, do których potrzebne są dosłownie odrobiny związków chromu, to odzywają się od razu głosy:

— Skąd to wziąć?

— Przecież chrom jest tak niedostępnym metalem!

Otóż nie. Udowodnię Ci zaraz, że niemal w zasięgu Twojej ręki co dzień masz do czynienia z chromem.

— Może chodzi o popularne powłoki galwaniczne na rowerach, motocyklach czy samochodach ? — pytasz.

Nie, z tego chromu nic nam nie przyjdzie. Za to zupełnie spore ilości chromu znajdziesz we wszystkich drutach oporowych stosowanych np. w grzałkach nurnikowych, kuchenkach, piecykach, suszarkach do włosów, piecach elektrycznych. Wykonane z drutu oporowego uzwojenia grzejne zawierają chrom, który możesz z powodzeniem wydobyć.

Elektryczne uzwojenia grzejne wykonywane są ze stopów o nazwach:

Chromel

Chromonikiel (lub Chromonikielina)

Chronin

Kanthal.

A oto jak się przedstawia skład chemiczny i zakres temperatury pracy uzwojeń grzejnych wykonanych z wymienionych stopów.

Jak widzisz z zestawień, najpopularniejsze stopy, z których wykonywane są uzwojenia grzejne, zawierają od 15 do 25% chromu. A więc są to już ilości nie do pogardzenia, zwłaszcza że wydobycie z nich chromu leży całkowicie w możliwościach Twego domowego laboratorium.

Z uwagi na powszechność występowania, najczęściej będziesz miał do czynienia z trzema pierwszymi stopami. Natomiast kanthal, który odznacza się już wyższą temperaturą pracy spotykamy przede wszystkim w laboratoryjnych piecach elektrycznych, używanych np. do wyprażania tygli.

W tym miejscu Ciebie i wszystkich amatorów eksperymentu muszę przestrzec przed możliwym rozczarowaniem. Otóż 20—30 lat temu do wyrobu niskotemperaturowych uzwojeń grzejnych pracujących w zakresie 500—700°C, stosowany był stop o nazwie ***nikielina.*** Stop ten (już dziś nie używany) zawierał około: 67% miedzi, 30% niklu i 3% manganu. A więc jak widzisz, nię

Chromel

	% Ni	% Cr	% Fe	Maks. temp. pracy [°C]
Chromel A	80	20	—	1200
Chromel B	85	15	—	1150
Chromel C	60	16	24	1050
Chromel D	35	18	47	1100

Chromonikiel (chromonikielina)

	% Ni	% Cr	% Fe	% Mn	Maks. temp. pracy [°C]
Chromonikiel I	78	20	—	2	1150
Chromonikiel II	70	20	8	2	1050

Chronin

	% Ni	% Cr	% Mn	Maks. temp. pracy [°C]
Chronin 75	75	25	—	1100
Chronin 85	85	13	2	1050
Chronin 100	80	18	2	1000

Kanthal

	% Fe	% Cr	% Al	% Co	Maks. temp. pracy [°C]
Kanthal D	73	21	4	2	1150
Kanthal A	70	23	5	2	1300
Kanthal A_1	68	24	5,5	2,5	1350

zawierał wcale chromu. Dlatego też przed przystąpieniem do pracy musisz przede wszystkim stwierdzić, czy Twój surowiec, a więc stare zniszczone uzwojenie grzejne, nie jest przypadkiem wykonane z nikieliny.

Małe kawałeczki badanego drutu roztworzysz więc na gorąco w 10% kwasie azotowym HNO_3. Gdy reakcja już się zakończy dodasz kroplami wodny roztwór amoniaku NH_3aq. Jeżeli badany drut zawierał miedź, wtedy cały roztwór przybierze ciemnoszmaragdowe zabarwienie. Jeżeli więc takie zabarwienie się pojawi, świadczy to o tym, że masz do czynienia z nikieliną, bo tylko związki miedzi dają charakterystyczne szmaragdowe zabarwienie z amoniakiem. W takim przypadku surowiec jest dla Ciebie chwilowo bezwartościowy, bo nie zawiera chromu. (Z drutu nikielinowego warto jednak w przyszłości wydobyć nikiel.)

Jeżeli natomiast próba z amoniakiem wypadnie negatywnie (brak zabarwienia), to możesz przystąpić do wydzielania chromu.

Odzyskiwanie chromu.

Pracę zaczynasz od roztworzenia małych kawałeczków drutu w gorącym 6—10% kwasie solnym HCl.
Ponieważ reakcji roztwarzania towarzyszy wydzielanie się szkodliwych par i gazów, reakcję najlepiej jest przeprowadzić pod wyciągiem lub na wolnej przestrzeni.

W zależności od składu Twego drutu oporowego otrzymasz mieszaninę roztworu chlorków tworzących go metali. Mogą więc w nim wystąpić:

— ***chlorek niklu $NiCl_2$,***
— ***chlorek chromu $CrCl_3$,***
— ***chlorek żelaza $FeCl_3$,***
— ***chlorek manganu $MnCl_2$,***
— ***chlorek glinu $AlCl_3$,***
— ***chlorek kobaltu $CoCl_2$.***

Mając już roztwór możesz pokusić się o wykrycie w nim manganu, co rzuci nieco światła na skład roztworu.

I tak do 1 cm^3 stężonego HNO_3 dodajesz 1—2 (ale nie więcej) kropli badanego roztworu, po czym dosypujesz odrobinę proszku PbO_2 i po wymieszaniu całości gotujesz przez 3—4 minut. Następnie roztwór rozcieńczasz wodą i po opadnięciu na dno osadu oglądasz barwę roztworu. Jeżeli jest ona malinowa, świadczy to o tym, że w roztworze jest ***kwas nadmanganowy $HMnO_4$.*** Związek ten, o jaskrawomalinowej barwie, powstaje z wszelkich pochodnych manganu w wyniku utleniania ***kwasem azotowym HNO_3*** i ***tlenkiem ołowiu (IV) PbO_2.*** Jest to próba bardzo czuła i łatwa do wykonania, a najlepiej ją przeprowadzić w białej porcelanowej parowniczce.

Negatywny wynik próby manganowej eliminuje z Twego kręgu zainteresowania stop chromonikiel i stop chronin, bo, jak już wiesz, zawierają one w swym składzie mangan.

Zastanów się teraz, w jaki sposób z mieszaniny roztworów chlorków różnych metali wydzielić ***chlorek chromu (III) $CrCl_3$.***

Proponujesz zacząć od sposobu najprostszego, to jest od krystalizacji. Zgoda. W tym celu na początek musisz

	Rozpuszczalność w 100 cm^3 wody (w g)	
	temp. 0°C	temp. 100°C
chlorek niklu	45	87
chlorek chromu	0,1	1,2
chlorek żelaza	74	535
chlorek manganu	62	124
chlorek glinu	40	88 w temp. 70°C
chlorek kobaltu	29	51

porównać rozpuszczalność w wodzie interesujących nas chlorków metali w temp. 0°C i w temp. 100°C.

A więc tak się szczęśliwie składa, że interesujący Cię związek chromu $CrCl_3$, odznacza się najniższą rozpuszczalnością. Oznacza to, że po całkowitym roztworzeniu drutu w HCl jako osad pozostanie $CrCl_3$, a w miarę zagęszczania roztworu jako pierwszy pocznie się wytrącać chlorek chromu.

Bezstronnie muszę przyznać, że jest to związek bardzo dziwny. Jak już Ci mówiłem, jego rozpuszczalność w wodzie jest minimalna. Barwa łuskowatych kryształów $CuCl_3$ jest ciemnofioletowa. Jednak po długim gotowaniu (w wodzie) powstaje sól kompleksowa sześciowodna $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ o barwie fioletowej. Co ciekawsze, sól kompleksowa jest z kolei dobrze rozpuszczalna w wodzie — ok. 100 g przy temperaturze 25°C.

Dlatego musisz się postarać, aby kawałeczki Twego drutu możliwie jak najszybciej roztworzyły się w gorącym kwasie solnym. Proces ten możesz wybitnie przyspieszyć przez energiczne mieszanie. Nieroztworzoną pozostałość stanowić będzie $CuCl_3$. Osad ten przemyj

wodą, przenieś do kolbki stożkowej, zalej wodą z dodatkiem HCl i gotuj pod chłodnicą zwrotną przez godzinę.

W tym czasie zauważysz, że roztwór stanie się fioletowy, a po dalszym gotowaniu przybiera barwę trawiastozieloną. Pojawienie się tej barwy sygnalizuje, że już stworzył się nowy, tym razem trwały, związek kompleksowy o wzorze:



$$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$$

A więc, gdy w czasie ogrzewania uzyskasz już zieloną barwę, roztwór przelej do parowniczki, na 20 cm^3 roztworu dodaj 5 cm^3 stężonego H_2SO_4 i zacznij powolne ogrzewanie.

Początkowo odparowywać będzie woda, a następnie ***chlorowodór HCL.*** Ogrzewaj tak długo, aż z gęstego już osadu poczną się wydobywać białe dymy SO_2. Skoro takie dymy się pojawią, parowniczkę ostudź, po czym dolewaj wodę destylowaną aż roztwór przybierze barwę fioletową. Będzie to oznaką powstania ***siarczanu chromu $Cr_2(SO_4)_3$***. A więc cały zabieg odparowywania ze stężonym H_2SO_4 miał za zadanie przemianę chlorku w siarczan z całkowitym usunięciem chlorków. Tak otrzymany siarczan chromu musisz jeszcze oczyścić przez krystalizację.

A teraz nadeszła pora na otrzymanie małej próbki metalicznego chromu.

Etap pierwszy, czyli otrzymywanie CrO_3

Najpopularniejszym, a więc też i najłatwiejszym do nabycia związkiem chromu jest ***dwuchromian potasu***

$K_2Cr_2O_7$. Tego więc związku użyjesz do otrzymania ***trójtlenku chromu (IV) CrO_3***.

Związek ten otrzymuje się zgodnie z reakcją:



$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O.$$

Sproszkuj dokładnie 20 g dwuchromianu potasu i rozpuść go w 50 cm^3 wody, po czym dodaj 100 g stężonego kwasu siarkowego. Roztwór należy dokładnie zamieszać i odstawić na noc do krystalizacji. Następnego dnia zlej ostrożnie klarowny płyn tak, aby na dnie pozostały bezbarwne kryształy ***kwaśnego siarczanu potasu $KHSO_4$***.

Zlany roztwór trzeba podgrzać do ok. 85°C i dodać 28 g stężonego H_2SO_4. W miarę dodawania kwasu poczną się wytrącać czerwone krystaliczne igiełki. Po dokładnym wymieszaniu roztwór wstaw do lodówki lub większego naczynia ze śniegiem na ok. 10 godzin. Na dno wytrącą się czerwone kryształki CrO_3, które po zlaniu roztworu odsączysz na lejku zatkanym zwitkiem waty szklanej.

Radzę Ci wykonać większą nieco porcję ***trójtlenku chromu (VI) CrO_3***, gdyż potrzebny on Ci będzie do dwu ciekawych doświadczeń.

Etap drugi, czyli otrzymywanie $(NH_4)_2Cr_2O_7$

Reakcję, na drodze której otrzymasz zaraz ***dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$***, zapisać możemy równaniem:



$$2CrO_3 + 2NH_3aq \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Zauważyłeś zapewne, iż wychodząc z dwuchromianu potasu poprzez trójtlenek chromu (VI), dochodzimy znowu do dwuchromianu, lecz tym razem nie potasu, lecz amonu. Masz może nawet o to lekki żal. No cóż, taki już jest los chemika, że niejednokrotnie do wytkniętego celu podążać musi drogą bardzo okrężną. Po prostu dwuchromianu amonu bezpośrednio z dwuchromianu potasu otrzymać nie można.

Nie pora jednak jeszcze na odpoczynek.

Rozpuść więc 10 g trójtlenku chromu (VI) w 10 cm^3 wody, po czym dodaj, ale powoli i małymi porcjami, ok. 7 g 25% wodnego roztworu amoniaku. Po dodaniu tej ilości NH_3aq roztwór powinien przybrać barwę pomarańczową.

Teraz musisz go przelać do parowniczki i ostrożnie, tak, aby nie dopuścić do przegrzania, odparować do ok. 3/4 pierwotnej objętości. Zagęszczony już roztwór odstaw do lodówki lub do mieszaniny lodu z solą, aby wydzieliła się zeń jak największa ilość pomarańczowych kryształków dwuchromianu amonu. Wydzielone kryształki są doskonale rozpuszczalne w wodzie, a więc aby nie ponosić strat, nie przemywaj ich wodą, lecz małą porcją zimnego acetonu.

Etap trzeci, czyli otrzymywanie Cr_2O_3, a więc nagroda za trudy

Zadanie Twoje polega teraz na przeprowadzeniu dwuchromianu amonu w ***tlenek chromu (III) Cr_2O_3***, zgodnie z równaniem



$$2\,(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 2\,Cr_2O_3 + 4\,NH_4\uparrow + 2\,H_2O + 3\,O_2\uparrow.$$

Wzór, który widzisz powyżej, jest dość skomplikowany. Jednak okazuje się, że pozory mylą — pożądana przez nas reakcja zachodzi zdumiewająco łatwo.

Wsyp odrobinę zupełnie suchego dwuchromianu amonu do parowniczki i w płomieniu ogrzej do czerwoności główkę gwoździa. Szybkim ruchem gorącą główkę przyłóż do Twego pomarańczowego proszku. Natychmiast rozpocznie się bardzo efektowna reakcja termicznego rozkładu. Z sykiem i sypiąc przy tym iskierkami, wprost w oczach zawartość parowniczki pocznie puchnąć, rosnąć i, o dziwo, zmieniać swą barwę. Miejsce pomarańczowych kryształków zajmie puszysty, jaskrawozielony proszek. Jest nim właśnie potrzebny Ci ***tlenek chromu (III)*** Cr_2O_3.

Zbierz teraz otrzymany zielony proszek i przemyj go starannie wodą. Po wysuszeniu podziel go na dwie porcje.

Z jednej porcji wykonasz zaraz doskonałą pastę polerowniczą. W tym celu w pokrywce od pasty do butów stop 10 g łoju, po czym dosyp 5 g zielonego tlenku Cr_2O_3 oraz 3 g sproszkowanej kredy lub po prostu pasty do zębów, po czym całość dokładnie wymieszaj. Po zastygnięciu odrobinkę pasty nałóż na flanelkę i pocieraj energicznie klamkę czy inny przedmiot mosiężny, miedziany lub aluminiowy. Już po paru minutach tarcia powierzchnia nabierze lustrzanego połysku.

Etap czwarty, czyli otrzymywanie metalicznego chromu

Do tego celu posłuży Ci druga porcja ***tlenku chromu (III) Cr_2O_3.*** Metaliczny chrom otrzymasz aluminotermicznie, wykorzystując następującą reakcję:



$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3.$$

Praca, która Cię teraz czeka, jest bardzo poważna, dlatego apeluję o pozostawienie wszelkich żartów i prywatnych udoskonaleń na uboczu. Reakcja, którą przeprowadzisz, przebiega w bardzo wysokiej temperaturze, musisz więc pracować specjalnie ostrożnie.

Sprawa zasadnicza. *Doświadczenie możesz wykonać tylko z dala od jakichkolwiek łatwo palnych materiałów.*

A więc na duży kawałek blachy nasyp co najmniej 10 cm warstwę suchego piasku. Do porcelanowego lub szamotowego tygielka wsyp 7 g suchego ***trójtlenku chromu (III) Cr_2O_3*** i 2,7 g jak najdrobniejszych opiłek aluminiowych, 2 g tzw. magnezji fotograficznej lub sproszkowanego magnezu i całość dokładnie wymieszaj.

Uwaga: *Podanych ilości substancji nie wolno Ci pod żadnym pozorem powiększać!*

Teraz tygielek ustaw na piasku, włóż okulary ochronne i ręką w rękawiczce wprowadź do tygielka ogrzaną do czerwoności główkę gwoździa.

Dzięki silnemu ogrzaniu zapoczątkujesz bardzo silnie egzotermiczną reakcję. Tygielek rozgrzeje się do białości i najprawdopodobniej w czasie trwania reakcji pęknie.



Po ostygnięciu skrzepły żużel rozdrobnij młotkiem i drogą szlamowania oddziel tlenek glinu od kuleczek stopionego metalicznego chromu.

Jedną z takich kuleczek połóż na kawałku stali i uderz młotkiem. Chrom, pomimo że bardzo twardy, jest jednak ogromnie kruchy. Jeżeli więc uda Ci się rozbić kuleczkę chromu, to sprawdź teraz jego twardość. W tym celu jego ostrą krawędzią wykonaj rysy na stali, porcelanie lub szkle. Przekonasz się, że chrom rysuje je bez trudu.

Galwaniczne chromowanie

Jeżeli posiadasz źródło prądu stałego zdolne dostarczyć prądu o dużym natężeniu, możesz przeprowadzić wydzielanie chromu na drodze elektrolitycznej.

Do tego celu musisz postarać się o małe żelazne lub emaliowane naczynie.

W naczyniu tym sporządź roztwór o składzie:

trójtlenek chromu (VI) CrO_3 — 40 g
kwas siarkowy H_2SO_4, stęż. — 0,5 g
woda — 60 cm³.

Anodą, czyli elektrodą dodatnią, będzie pasek blachy ołowianej, zaś katodę, na której wystąpi wydzielanie chromu, może stanowić blaszka miedziana lub mosiężna. Powierzchnia katody musi być mała, ponieważ chrom wydziela się prawidłowo jedynie przy dużej gęstości prądu. Licz się z tym, że na 1 cm^2 powierzchni katody musi przypadać co najmniej 0,25 ampera.

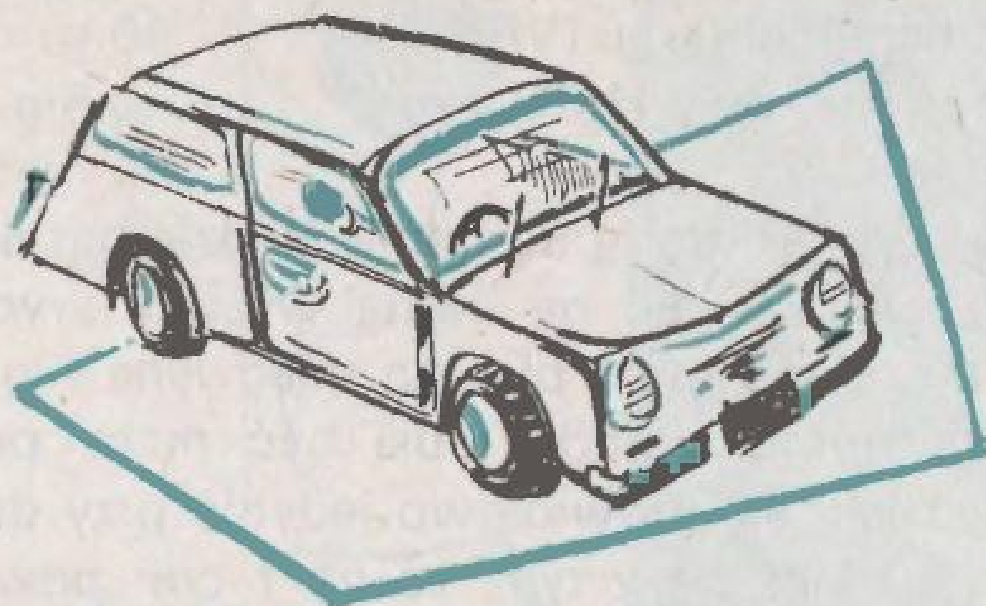
Sporządzony roztwór ogrzej do temperatury 42—45°C, po czym zanurz w nim obie oczyszczone odtłuszczone elektrody i włącz prąd.

Po 10 minutach, po uprzednim wyłączeniu prądu, katodę wyjmij. Stwierdzisz osadzenie się na niej szaromatowego metalu. Jest nim właśnie metaliczny chrom.

Ponieważ widzę, że taki wynik doświadczenia będzie dla Ciebie niemiłym zaskoczeniem, gdyż zapewne spodziewałeś się pięknej, lśniącej powłoki, pragnę Ci parę słów powiedzieć o galwanicznym chromowaniu.

Zacznę od sprawy najważniejszej. Chromowanie jest procesem bardzo trudnym, wymagającym wprawy, a przede wszystkim odpowiedniego wyposażenia. Aby powierzchnia chromowana była lśniąca, musi być po pierwsze bardzo starannie wypolerowane podłoże.

Powłoki chromowe, w zależności od przeznaczenia, dzielą się na dekoracyjne i techniczne. Dekoracyjne powłoki chromowe nakładane są zazwyczaj na podwarstwie nie tylko miedzi, ale i niklu, a nie bezpośrednio na



stal, ze względu na to, że w ogniwach galwanicznych, które tworzą się w miejscach odkrytych (pory, nieszczelność), żelazo w stosunku do chromu jest anodą. Ponadto rola zewnętrznej powłoki chromowej polega tutaj tylko na zabezpieczeniu powierzchni przed zmatowieniem, bowiem wypolerowana nawet na wysoki połysk powłoka niklowa z czasem żółknie i ulega porysowaniu.

Nakładanie cienkiej warstwy chromu (do 1µm) na podwarstwie miedź-nikiel stosuje się obecnie powszechnie, np. przy chromowaniu dekoracyjnym części samochodowych, motocyklowych, rowerowych, w przemyśle budowy wagonów kolejowych i tramwajowych, przy budowie przyrządów pomiarowych (zwłaszcza do laboratoriów chemicznych) oraz przyrządów precyzyjnych, np. zegarków.

Również szerokie zastosowanie znalazło tzw. chromowanie techniczne. W tym celu nakłada się grubsze warstwy chromu (przeciętnie od 5 do 50µm) bezpośrednio na stal w celu podniesienia twardości i wytrzymałości mechanicznej części chromowanych.

Kilka reakcji barwnych

Istnieją dwa typy bardzo popularnych związków chromu 6-wartościowego. Są to ***chromiany,*** np. K_2CrO_4 i ***dwuchromiany,*** np. $K_2Cr_2O_7$.

Charakterystyczną cechą tych związków jest zmiana żółtej barwy roztworów na pomarańczową pod wpływem zakwaszania. Sprawcą zmiany barwy jest powstający dwuchromian. I przeciwnie, jeżeli do pomarańczowego roztworu dwuchromianu dodasz wodorotlenek, wówczas barwa zmieni się na żółtą dzięki powstaniu chromianów:

$2Na_2CrO_4 + 2HCl \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2NaCl + H_2O,$
żółty *pomarańczowy*

$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + H_2O.$
pomarańczowy żółty

Do zakwaszonego w probówce kwasem siarkowym roztworu dwuchromianu potasu dodaj parę kropli denaturatu, po czym probówkę wstaw do zlewki z wodą.

Po chwili zawartość probówki z pomarańczowej stanie się zielona. Zmiana ta świadczy o redukcji jonów Cr^{6+} do Cr^{3+}.



CYNA **Sn**

Gęstość
7,31

Stannum

Temp. topnienia
231,8°; 504,8 K

Temp. wrzenia
2260°C; 2533 K

Wartościowość
II, IV

Pierwiastka — cynę — o symbolu chemicznym Sn — mamy w skorupie ziemskiej bardzo mało, a pomimo to, metal ten był znany i używany przez człowieka niemal od

zarania wieków. Wiemy, że w Chinach monety cynowe były już znane 4000 lat temu. Najprawdopodobniej wpłynęła na to łatwość wytopu z rud i niska temperatura topnienia cyny, które bardzo ułatwiają przeróbkę. Po prostu już nawet w prymitywnym ognisku podsycanym drewnem, można cynę stopić i odlać z niej, np. w glinianej formie, przedmiot odpowiedniego kształtu. Potem przyszło odkrycie brązu, czyli stopu cyny z miedzią. Brąz rozpowszechnił się szybko i opanował na całe wieki ówczesny świat. Jako ciekawostkę mogę Ci podać, że jednym z powodów podboju wysp brytyjskich przez Imperium Rzymskie była chęć zdobycia i posiadania bogatych złóż cyny, występujących w Kornwalii.

Nawet gdy odkryto żelazo, zainteresowanie cyną nie zmalało, ponieważ zdobyła sobie ona tymczasem trwałą pozycję jako surowiec służący do wyrobu wszelkiego rodzaju dzbanów, kufli, mis, talerzy, pucharów, wazonów, a również i jako materiał do wyrobu piszczałek organowych.

Dziwny metal

Od historii przejdźmy do teraźniejszości i spróbujmy odrobinę bliżej opisać ciekawe właściwości tego metalu. Żaden z krewnych cyny, a więc pozostałych pierwiastków metalicznych, nie potrafi tak jak ona być już nie tylko dwu, lecz aż trójlicowym.

Tak, to nie żadna omyłka ani przesada. — Metaliczna cyna może występować aż w trzech różniących się od

siebie postaciach zwanych przez chemików odmianami alotropowymi.
Te alotropowe odmiany cyny oznaczane są literami greckimi β (beta), γ (gama), α (alfa).

Najbardziej znana jest cyna odmiany β. Jest to miękki i ciągliwy metal o srebrzystym połysku. Jego gęstość – d — wynosi 7,29 g/cm³, a temperatura topnienia 231,8°C.

Cyna odmiany β zbudowana jest z tetragonalnych kryształów. Gdy laskę lub pręt takiej cyny zginamy, słychać wyraźnie chrzęst, (trzeszczenie). Odgłos ten, zwany „krzykiem cyny", powstaje wskutek wzajemnego tarcia tetragonalnych metalicznych kryształów. Od wieków zginanie laski cynowej stanowi próbę jej czystości. Charakterystyczny „krzyk cyny" wydaje jedynie metal czysty. Natomiast cyna stopiona z ołowiem jest podczas tej próby „głucha". Dlatego przez zginanie laski możemy od razu stwierdzić, czy mamy do czynienia z czystą cyną czy też z jej stopem. Cyna odmiany β jest miękka i bardzo ciągliwa, daje się łatwo rozwalcowywać na bardzo cienkie folie (nawet 15 μm). Folie takie, zwane staniolem, do czasu rozpowszechnienia się aluminium, królowały jako opakowania, zwłaszcza w przemyśle spożywczym, jak również stosowane były do produkcji tub lub past.

Gdy cynę odmiany β ogrzejemy do 162°C, wtedy przejdzie ona w odmianę γ, którą stanowią romboidalne kryształy. Zmiana struktury krystalicznej wpływa też i na zmianę właściwości fizycznych. — Cyna odmiany γ ma postać kruchej rozpadającej się masy. Jej ciężar właściwy spada do 6,54 g/cm³, a za to temperatura topnienia

podnosi się do 238,8°C. Zanika też dawna plastyczność i to na rzecz wielkiej kruchości.
Sprawdź to doświadczalnie.
2—3 małe kawałeczki możliwie czystej cyny ogrzewaj w tygielku lub w parowniczce do temperatury ok. 170°C. Następnie kawałeczek cyny szybko przenieś na kowadełko i uderz młotkiem. Pod wpływem uderzenia metal się wcale nie spłaszczy, lecz rozsypie się na małe kawałeczki.

Sam się więc przekonałeś, że odmiana cyny γ jest naprawdę krucha. Zjawisko wykorzystywane było już od wieków przy tzw. pobielaniu naczyń miedzianych. Wnętrze takich naczyń służących do przechowywania czy przygotowywania produktów spożywczych powlekane są od środka warstewką cyny. W tym celu oczyszczone naczynie miedziane ogrzewa się do temperatury ok. 300°C, do jego wnętrza wrzuca rozdrobnioną cynę wymieszaną z ***chlorkiem amonu*** NH_4Cl i energicznie pociera ścianki zwitkiem pakuł konopnych. Rozdrobniona cyna w temperaturze ok. 300°C łatwo się topi, a sublimujący chlorek amonu oczyszcza powierzchnię miedzi i ułatwia pokrywanie jej cyną.

Właśnie do pobielania naczyń miedzianych kotlarze już od wieków stosowali cynę odmiany γ. Otrzymywali ją łatwo przez mechaniczne rozdrabnianie ogrzanej do temperatury ponad 162°C cyny β.

Ale to jeszcze nie wszystko co da się powiedzieć o różnych postaciach cyny. Oto odmiana β w temperaturze poniżej 13,2°C zaczyna przechodzić w odmianę α. Cyna α, to szary proszek utworzony z submikrokryształków o

budowie regularnej. Gęstość cyny α wynosi tylko 5,75 g/cm³. Ponieważ gęstość cyny β jest większa, jej przejście w odmianę α związane jest ze znacznym powiększeniem objętości.

W zakresie temperatury od 13,2 do 0°C przemiana białej błyszczącej metalicznej cyny β w szary proszek cyny α przebiega bardzo powoli. Jednak obniżenie temperatury do −48°C tak przyspiesza przemianę cyny β w α, że już w przeciągu zaledwie kilkunastu godzin cały przedmiot może ulec rozpadowi.

Zjawisko rozsypywania się w proszek w niskich temperaturach wyrobów cynowych, zwane „zarazą cynową", było już znane od dawna. Przechodzenie cyny odmiany β w odmianę α stwierdził doświadczalnie pod koniec XIX wieku słynny chemik Dymitr Mendelejew. Badał on na zlecenie władz wojskowych przyczyny „rozsypania się" cynowych guzików użytych do mundurów żołnierzy wysyłanych do garnizonów na Syberię. Według badań Mendelejewa powstały proszek stanowił ponad wszelką wątpliwość odmianę alotropową, a nie produkty korozji cyny.

Za decydującym wpływem niskiej temperatury na przemianę cyny β w cynę α świadczą też liczne historyczne udokumentowane fakty rozsypywania się w szary proszek cynowych piszczałek organów kościelnych.

Dłuższe badania tego ciekawego i do dziś niecałkowicie wyjaśnionego zjawiska przyniosły nowe spostrzeżenia. A więc odkryto, że skład stopu cyny, z którego jest wykonany przedmiot, jak też i temperatura otoczenia, odgrywają tu decydującą rolę. I tak przechodzeniu od-

miany cyny β w α zapobiegają już niemal śladowe dodatki takich metali, jak As, Ge, In, Pb, Sb, Bi. Natomiast przechodzenie odmiany cyny β w α przyspieszają nawet minimalne domieszki takich metali, jak Al, Co, Mg, Mn, Zn. Następnie doświadczalnie stwierdzono możliwość indukowania czy też przenoszenia „zarazy cynowej" na zdrowe wyroby już przez samo pocieranie odmiany cyny β odmianą α. Oczywiście musi się to odbywać w temperaturze poniżej 13,2°C, a sam wyrób cynowy nie może zawierać wymienionych właśnie dodatków metalicznych zapobiegających przemianie cyny β w cynę α.
Co ciekawsze, już samo zetknięcie się w niskich temperaturach cyny β z takimi związkami jak CdTe lub InSb powoduje powstawanie odmiany α.

Przechodzenie w niskich temperaturach cyny β w cynę α, czyli właśnie owa „zaraza cynowa", była jednym z powodów zniszczenia tak dawniej popularnych wyrobów cynowych. Drugą, również ważną przyczyną, są same właściwości fizyczne cyny. Jest ona, jak wiemy, miękka i niskotopliwa. Nic więc dziwnego, że poprzez wieki liczne naczynia zastawy stołowej, świeczniki i inne wyroby cynowe po prostu wielokrotnie przetapiano. Wielkie spustoszenie w kolekcjach wyrobów cynowych poczyniła i I wojna światowa. Niemcy, odcięci blokadą floty angielskiej od importu surowców, już w drugim roku wojny odczuwali wielki deficyt metali kolorowych, a zwłaszcza cyny. Wtedy to w sposób barbarzyński rekwirowano i przetapiano nie tylko brązowe dzwony, posągi, ale i bardzo liczne wyroby z cyny.

A teraz podaję Ci zestawienie właściwości fizycznych omówionych trzech alotropowych odmian cyny.

Porównanie właściwości fizycznych alotropowych odmian cyny

Odmiana nazwa	Postać i wygląd	Gęstość [g/cm³]	$T_{top.}$ [°C]	Powstawanie
cyna β *cyna biała*	metal o srebrzystym połysku kryształy tetragonalne	7,29	231,8	postać naturalna
cyna γ *cyna granulowana*	szara, krucha, rozpadająca się masa kryształy romboidalne	6,54	238,8	przez ogrzanie cyny do 162°C
cyna α *cyna szara*	szary, ciężki submikrokryształy regularne	5,75	?	z cyny w temp. >13,2°C

Narodziny przemysłu elektrotechnicznego, a również rozwój produkcji konserw, otworzył przed cyną wspaniałe perspektywy. Nie ma bowiem dziś aparatu radiowego, telewizora, puszki konserw, nie mówiąc już o motocyklach, samochodach czy samolotach, które udałoby się wytworzyć bez udziału cyny.

Jak zawsze omówimy surowce

Tym razem do Twojej dyspozycji stają dwa rodzaje surowców:

1) puszki po konserwach

2) lut cynowy.

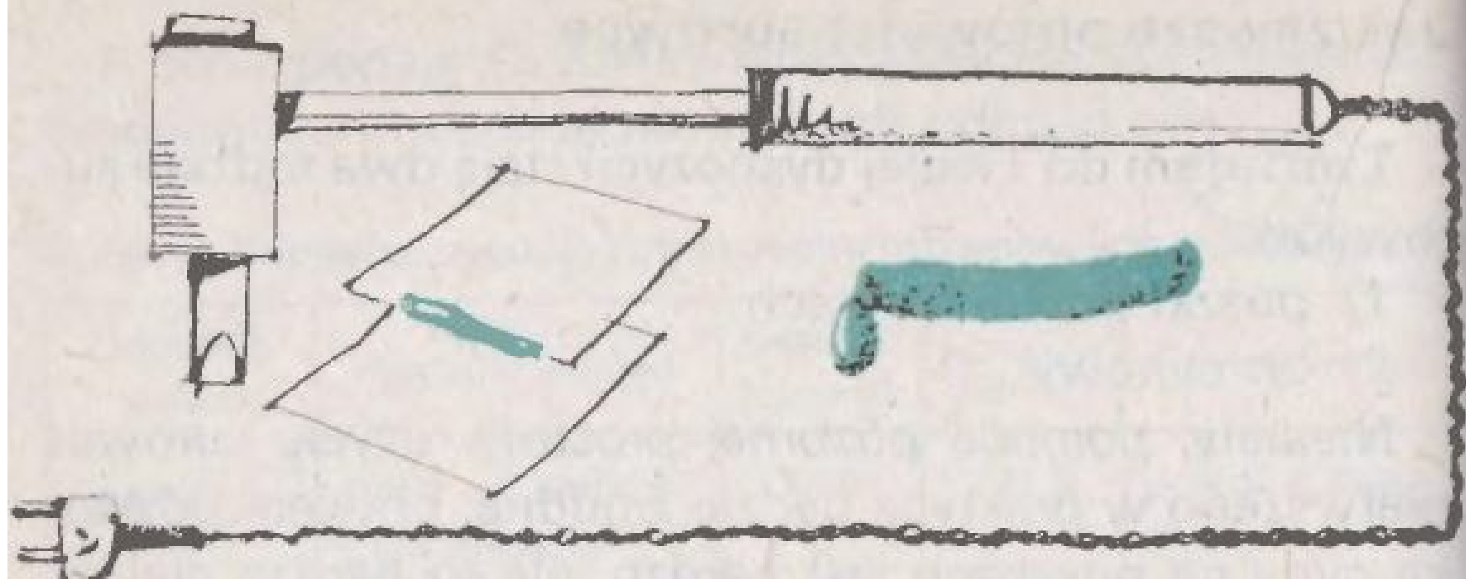
Niestety, pomimo pozornej prostoty, użycie surowca pierwszego w praktyce będzie żmudne, bowiem powłoka cyny na puszkach jest bardzo, ale to bardzo cienka. Dlatego też trzeba by przerabiać bardzo duże ilości puszek.

Surowiec drugi, lut cynowy, stosowany powszechnie do lutowania, jest to stop cyny i ołowiu. W zależności od potrzeby i przeznaczenia, luty zawierają 80, 60 lub 40% cyny, resztę stanowi ołów. W porównaniu z puszkami, lut to surowiec wysokoprocentowy. Niestety nie ma róży bez kolców. Na to aby wykorzystać ten wysokoprocentowy surowiec, będziesz musiał włożyć nieco wysiłku i czasu na oddzielenie ołowiu.

Im prędzej zabierzesz się do pracy, tym prędzej ją skończysz.

W dużej zlewce umieść 8—10 g rozdrobionego lutu, zalej go 50 cm^3 zimnego, 4—5% roztworu HNO_3, po czym zlewkę zakryj. Rozpuszczanie lutu będzie trwało parę dni i aby proces ten przyspieszyć, zawartość zlewki trzeba kilka razy na dobę mieszać.

Pamiętaj, że do rozpuszczania cyny nie wolno stosować gorącego stężonego HNO_3, gdyż powstałby wówczas nierozpuszczalny ***kwas β-cynowy*** $SnO_2 \cdot 2H_2O$. Jeżeli zaś użyjesz zimny HNO_3, to po paru dniach otrzy-



masz wodną mieszaninę ***azotanu ołowiu (I)*** $\boldsymbol{Pb(NO_3)_2}$ ***i cyny (II)*** $\boldsymbol{Sn(NO_3)_2}$. Po przesączeniu, do klarownego i lekko ogrzanego roztworu dodaj, ale dosłownie po kropli, 20 cm^3 15% H_2SO_4 i całość mieszaj. Po chwili na dnie zacznie gromadzić się biały, bardzo drobny osad. Jest to ***siarczan ołowiu (II)*** $\boldsymbol{PbSO_4}$.
Powstał on w wyniku reakcji:



$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2\,HNO_3.$$

Dodając ostrożnie H_2SO_4 usuniesz z roztworu cały zawarty w nim ***azotan ołowiu (I)***. Pamiętaj jednak, aby unikać dodania nadmiaru kwasu.

Po odsączeniu osadu $PbSO_4$ do roztworu wstaw wyczyszczoną do połysku blaszkę cynkową. Na jej powierzchni poczną się osadzać błyszczące kryształki-igiełki metalicznej cyny. Po 2 dniach blaszkę wyjmiesz i osadzone na niej kryształki cyny zeskrobiesz drewienkiem. W ten sposób stałeś się posiadaczem czystej, metalicznej cyny.

Jeżeli natomiast surowcem mają być cynowane puszki, wówczas do zlewki napełnionej 15% HCl włóż czy-



stą, umytą puszkę po konserwach i poruszaj ją w kwasie, trzymając szczypcami. Rozpuszczanie cyny trwa parę minut, a odsłonięcie stalowego podłoża sygnalizuje koniec reakcji. Wówczas puszkę wyjmij, opłucz nad innym naczyniem niewielką ilością wody, po czym przystąp do rozpuszczania cyny z puszki następnej.

W ten sposób w 100 cm^3 kwasu musisz rozpuścić cynę z 10—15 puszek 0,25 kg.

Oczywiście wraz z cyną rozpuści się też i nieco żelaza, ale to już nie jest dla nas takie ważne.

Podczas reakcji cyny z kwasem solnym powstaje bardzo dobrze w wodzie rozpuszczalny ***chlorek cyny (II) $SnCl_2$***



$$Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow,$$

a obok niego i ***chlorek żelaza (III) $FeCl_3$.***

Aby z otrzymanego roztworu zawierającego mieszaninę chlorków wydobyć cynę, skorzystaj z pomocy metalicznego cynku.

Tak, jak i poprzednio, do przesączonego roztworu wstaw blaszkę cynkową, na której wskutek redukcji osadzają się kryształki cyny:



$$SnCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Sn\downarrow.$$

Podstawowy związek

W każdym laboratorium podstawowym związkiem cyny jest ***chlorek cyny (II)*** $\boldsymbol{SnCl_2}$.

Surowcem do jego wykonania może być metaliczna cyna lub też osad kryształków zebrany z blaszki cynkowej.

5 g czystej rozdrobnionej cyny rozpuść na gorąco w 15 g 25% kwasu solnego. Roztwór odstaw do krystalizacji do lodówki, potem odsącz kryształy i wysusz je cienko rozłożone na talerzu w ciepłym miejscu.

Po zagęszczeniu przesączu uzyskasz nowe porcje kryształów. Kryształy przechowujemy w zamkniętym naczyniu.

Z wymienionej ilości surowców otrzymasz co najmniej 8 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Jego bezbarwne kryształy topią się w temperaturze 37,7°C.

Musisz jednak pamiętać, iż czyste wodne roztwory chlorku cyny (II) są bardzo nietrwałe. Mianowicie obojętne roztwory $SnCl_2$ ulegają hydrolizie przebiegającej w dwu etapach:



a) $SnCl_2 + HOH \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl$,



b) $Sn(OH)Cl + HOH \rightleftarrows Sn(OH)_2 + HCl$.

Dwukierunkowe strzałki w równaniach informują, iż w zależności od stężenia substratów, reakcje mogą mieć różny przebieg. Dlatego to, aby nie dopuścić do hydrolizy, wodne roztwory $SnCl_3$ muszą być zakwaszone dodatkiem stężonego HCl.

Ale i na tym nie koniec jeszcze kłopotów z przechowywaniem $SnCl_2$. Oto związek ten, nawet silnie zakwaszony, reagując z tlenem z powietrza przechodzi w ***chlorek cyny (II)*** $SnCl_4$, czyli mamy tu utlenienie kationów Sn^{2+} do Sn^{4+} w myśl równania:



$$2\,SnCl_2 + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,SnCl_4 + 2\,H_2O.$$

Aby nie dopuścić do tego rodzaju reakcji, do buteleczki z zakwaszonym wodnym roztworem $SnCl_2$ trzeba wrzucić na dno parę kawałeczków metalicznej cyny.

Sole Sn^{2+} reduktorem

Przysłowie głosi, że nie ma dymu bez ognia. Skoro więc kationy Sn^{2+} tak łatwo i chętnie przechodzą w Sn^{4+}, czyli się utleniają, to oczywiście jednocześnie musi zachodzić i jakaś reakcja przeciwna, czyli redukcja. Spróbuj się o tym przekonać sam.

Na szkiełko zegarkowe nanieś 2—3 krople ***chlorku rtęci (II)*** $HgCl_2$, **(ostrożnie, bardzo silna trucizna).** Po czym dodaj kroplomierzem 1—2 krople roztworu $SnCl_2$. Niemal natychmiast mieszanina obu tych bezbarwnych i klarownych cieczy ciemnieje. Następnie pojawi się szary osad metalicznej rtęci.

Powstaje ona w wyniku dwu kolejnych reakcji:



a) $2\,HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4,$



b) $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2\,Hg\downarrow + SnCl_4.$

A więc kationy cyny uległy utlenieniu kosztem redukcji kationów rtęci do czystego metalu.

Proponuję Ci teraz dokonanie w podobny sposób redukcji soli bizmutu.

3 krople roztworu chlorku cyny (II) zadaj ostrożnie, po kropli, 10% wodorotlenkiem potasu, aż tworzący się w pierwszej chwili osad ***wodorotlenku cyny (II)*** $Sn(OH)_2$, nie zostanie rozpuszczony. Powstaje $KHSnO_2$ – ***cynin potasu.*** Roztwór $KHSnO_2$ ostudź.

W oddzielnej probówce dodaj do ***azotanu bizmutu (III)*** $Bi(NO_3)_3$, wodorotlenek potasu. Strąca się ***wodorotlenek bizmutu (III)*** $Bi(OH)_3$. Roztwór z osadem $Bi(OH)_3$ zlewamy do świeżo przyrządzonego i ostudzonego roztworu ***cyninu potasu*** $KHSnO_2$. Po zamieszaniu obserwujemy wydzielanie się czarnego proszku; bizmutu. Pamiętaj, że doświadczenie to trzeba wykonać na zimno, bowiem ogrzewanie reagujących roztworów mogłoby wywołać wydzielenie się czarnych osadów tlenku cyny (II) lub cyny metalicznej.

I jeszcze jedna propozycja doświadczenia z agresywnymi kationami Sn^{2+}.

Tym razem za ich pomocą zredukujesz ***kationy żelaza (III)*** Fe^{3+} do ***żelaza (II)*** Fe^{2+}.

Widzę jednak, że nie jesteś tą propozycją zachwycony. Tak, rozumiem, chciałbyś po prostu uzyskać jakiś jednoznaczny i namacalny dowód działania kationów Sn^{2+}. Zgoda. Doświadczenie możemy tak przeprowadzić, aby pojawienie się kationów Fe^{2+} zostało jakoś wyraźnie zasygnalizowane.

Otóż istnieje taki związek, zwany ***żelazicyjankiem potasu***



$$K_3[Fe(CN)_6],$$

który z kationami Fe^{2+} daje piękny niebieski osad, zwany *błękitem Turnbulla*. Co ważniejsze, żelazicyjanek potasowy z kationami Fe^{3+} barwnego osadu nie daje.

A więc do roboty. Do dwu probówek wkropl po 2—3 krople wodnego roztworu ***chlorku żelaza (III)*** $FeCl_3$, dolej 5 cm^3 wody, po czym wkropl po 2—3 krople wodnego roztworu ***żelazicyjanku potasu*** $K_3[Fe(CN)_6]$.

Teraz do jednej z probówek dodawaj po kropli, ciągle mieszając, wodny roztwór ***chlorku cyny*** $SnCl_2$.

Już po dodaniu 2—3 kropli $SnCl_2$ dotychczas bezbarwna mieszanina w probówce przybierze nagle kolor błękitny. A więc musiały się pojawić kationy Fe^{2+}. Powstały one z Fe^{3+} w wyniku redukcji przez kationy cynawe:



$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

Utlenianie do wartościowości cztery

Teraz przyszła kolej na związki cyny czterowartościowej. Najpopularniejszym przedstawicielem tej grupy jest ***chlorek cyny (IV)*** $SnCl_4$, czyli zawierający kationy, Sn^{4+}. Związek ten otrzymujemy utleniając chlorek cyny (II) do chlorku cyny (IV), np. chlorem.

Do probówki wlej zimny 20—30% wodny roztwór $SnCl_2$, po czym zanurz w nim rurkę szklaną sięgającą dna i przepuszczaj przez nią bardzo powolny strumień chloru.

Atomy chloru redukując się do anionów Cl^- utleniają kationy Sn^{2+} do Sn^{4+}



$$SnCl_2 + Cl_2 \rightarrow SnCl_4.$$



Jak odróżnić kationy Sn^{2+} od kationów Sn^{4+}?

Wbrew pozorom zadanie takie nie jest wcale trudne. Jeżeli do roztworu ***chlorku cyny (II) $SnCl_2$***, dodasz wody siarkowodorowej (to jest wody nasyconej ***siarkowodorem H_2S***), wówczas wytrąci się bezpostaciowy, brunatny osad ***siarczku cyny (II) SnS***:



$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow 2\,HCl + SnS\downarrow \text{ (brunatny).}$$

Natomiast dodając wodę siarkowodorową do roztworu ***chlorku cyny (IV) $SnCl_4$***, otrzymasz jasnożółty osad ***siarczku cyny (IV) SnS_2***:



$$SnCl_4 + 2\,H_2S \rightarrow 4\,HCl + SnS_2\downarrow \qquad \text{(żółty).}$$

Wykorzystując różnicę barw siarczków cyny (SnS — brunatny, a SnS_2 — żółty), można łatwo udowodnić, z jakim kationem cyny mamy do czynienia.

I tu ciekawostka — ***siarczek cyny (IV)*** $\boldsymbol{SnS_2}$ otrzymany w postaci krystalicznej, odznacza się piękną, złotą barwą. Stąd też dawne zastosowanie tego związku do wyrobu pigmentów, podstawy farb złotych.

W tygielku umieść 3 g cyny i po stopieniu dodaj 1,5 g rtęci.

Uwaga: *Doświadczenie to możesz wykonać jedynie na otwartej przestrzeni z uwagi na* **silnie toksyczne działanie par rtęci.**

Po utworzeniu się amalgamatu cyny do tygielka wsyp mieszaninę 1,8 g siarki z 1,5 g chlorku amonu.

Zawartość tygla wymieszaj, nakryj pokrywką, po czym ogrzewaj powoli aż do temperatury 300°C. Po około 30 minutach ogrzewania otrzymasz złocisty ***siarczek cyny (IV)*** $\boldsymbol{SnS_2}$.

Jeszcze raz przypominam o konieczności ogrzewania tygielka na otwartej przestrzeni.

Cyna środkiem mącącym

Znasz przecież wygląd białych nieprzezroczystych szkieł zwanych mlecznymi. Otóż surowcem do otrzymywania tego rodzaju mlecznych, nieprzezroczystych szkieł, jak też i białych emalii nakładanych na pralki, lodówki czy wanny, jest ***tlenek cyny (IV)*** $\boldsymbol{SnO_2}$.

Do paru kropli roztworu $SnCl_4$ dodaj 1—2 krople roztworu NaOH. Od razu strąca się koloidalny osad ***wodorotlenku cyny (IV)*** $\boldsymbol{Sn(OH)_4}$. Po silniejszym ogrzaniu wodorotlenek cyny (IV) przechodzi w ***tlenek cyny (IV)*** $\boldsymbol{SnO_2}$.

Aby zbadać właściwości mącące otrzymanego związku, wykonaj próbę z perłą boraksową. (Patrz rozdział o borze.)

A więc w zagięciu drucika, przez jego kolejne zanurzenie w boraksie i stapianie w płomieniu palnika, wykonaj szklistą i całkowicie przezroczystą kuleczkę.

Gorącą kuleczką dotknij mokrego osadu SnO_2, po czym koniec drucika wraz z perełką boraksową wprowadź ponownie do płomienia palnika. Po chwili Twoja dotychczas przejrzysta perełka przybierze mleczny, matowy wygląd.

Takie działanie w stosunku do przejrzystej, szklistej masy zwiemy mącącym. Tlenek cyny (IV) dodany do niskotopliwych szkliw (zwanych emaliami) nakładanych na metale, nadaje im kolor biały.

Jak wykrywać cynę?

Odrobinę badanego stopu czy związku w postaci strużynek lub proszku wymieszaj z boraksem, wsyp do zagłębienia w węglu drzewnym, po czym ostrożnie ogrzewaj płomieniem dmuchawki. Zaznaczam raz jeszcze, ogrzewać musisz bardzo ostrożnie, bowiem temperatura topnienia cyny wynosi 232°C i powyżej tej temperatury cyna łatwo ulega utlenieniu.

Po wytopieniu kuleczki na węglu, zbadaj jej kowalność.

Odrobinę rozklepanej blaszki rozpuść w HCl i dodaj 2 krople $HgCl_2$. **(Ostrożnie, trujące!)** Jeżeli badany związek zawierał cynę, wówczas w wyniku znanej Ci już

reakcji redukcja-utlenianie, wydzieli się czarny proszek metalicznej rtęci.

Do bardzo czułych reakcji należy próba na cynę w płomieniu, czyli tzw. *próba Meissnera*.

Do roztworu zawierającego związki Sn (nawet jego bardzo małe ilości), umieszczonego w parowniczce, dodaj HCl, wrzuć parę kawałków Zn i natychmiast zanurz dolną część probówki, napełnionej zimną wodą. Następnie tę część probówki umieść szybko w nieświecącej części płomienia palnika. Na dnie probówki (od strony zewnętrznej) zaobserwujesz przez krótki moment charakterystyczne błękitne zabarwienie płomienia. Jeżeli probówkę obserwować będziesz na ciemnym tle, wówczas wyraźnie zauważysz, jak gdyby niebieską poświatę otaczającą probówkę w płomieniu.



CYNK	Zn

Zincum

Gęstość
7,1 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
419,4°C; 692,4 K	907°C; 1180 K

Wartościowość
II

Dzieje cynku są wyjątkowo ciekawe. Wystarczy powiedzieć, że metal ten na przestrzeni historii odkrywano parokrotnie.

Analiza różnych metalowych wyrobów z czasów rzymskich wykazuje, że część z nich wykonana jest z mosiądzu, czyli stopu miedzi z cynkiem. Czy dowodzi to, że Rzymianie znali już cynk? Niekoniecznie. Wytapiali oni mianowicie na węglu drzewnym galman (czyli naturalny węglan cynku) w obecności miedzi. W ten sposób bez konieczności wydzielania cynku w postaci czystej otrzymywano od razu stop z miedzią, czyli mosiądz.

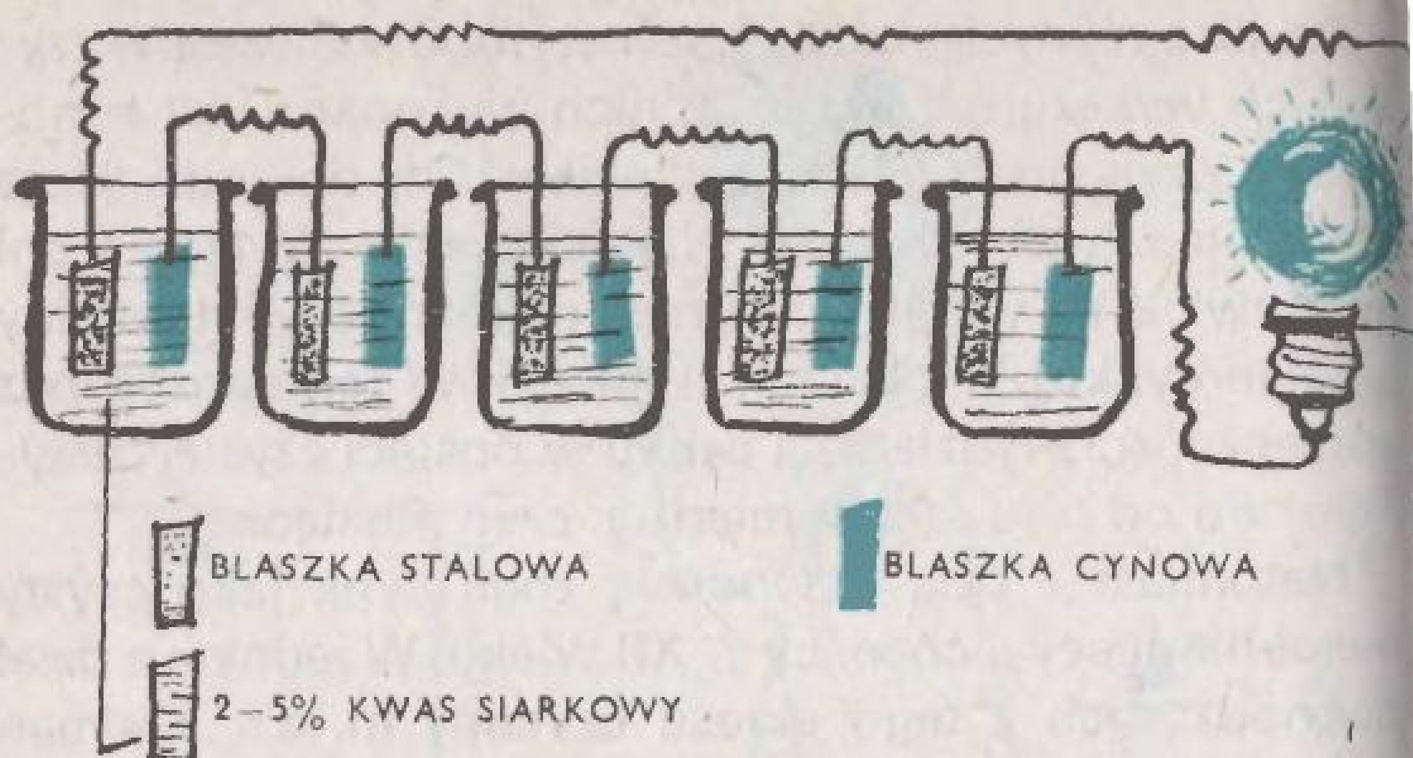
Natomiast z całą pewnością znali cynk jako czysty metal hinduscy alchemicy w XII wieku. W jednym z dzieł pochodzących z tego okresu czytamy m. in.: ,,Galman zmieszany z wełną, żywicą i boraksem po ogrzaniu w nakrytym tyglu daje substancję o wyglądzie cyny''.

Mija parę wieków i oto na początku XVI wieku pojawia się nazwa cynk. Używa jej w Europie słynny alchemik Paracelsus. Teraz z kolei cynk znowu znika z widowni, aby wkroczyć na nią już zdecydowanie i na zawsze na przełomie wieku XVII i XVIII.

Od tej chwili cynk zdobywa już trwałą pozycję i staje się, obok żelaza i miedzi, podstawowym metalem przemysłowym.

Prąd ze szklanki

Wlej do zlewki 2—5% wodny roztwór kwasu siarkowego, po czym zanurz w nim blaszkę stalową i blaszkę cynkową. Odpowiednio czuły woltomierz podłączony do obu tych blaszek wykazałby Ci napięcie elektryczne ok. 0,3 V.



Jeżeli nie masz tak czułego woltomierza, możesz wykryć przepływ prądu elektrycznego zwykłą małą żaróweczką 3 V. W takim jednak przypadku nie wystarczy już jedna zleweczka z dwoma blaszkami, lecz trzeba będzie zleweczek takich (mogą to być zwykłe „musztardówki"), przygotować co najmniej 5 sztuk. Zlewki takie ustaw w rządek, jedna obok drugiej, po czym kolejno połącz blaszkę cynkową jednego naczynia z blaszką stalową naczynia drugiego itd. tak, jak to widać na rysunku obok.

Ostatecznie w pierwszej zleweczce pozostaje Ci wolna blaszka stalowa, w ostatniej zaś — cynkowa. Pomiędzy obie te blaszki wstaw żaróweczkę, która powinna się słabo żarzyć. *Piszę, że żaróweczka powinna się zaświecić, a nie że się zaświeci, ponieważ zależy to od prawidłowości i staranności wykonanych przez Ciebie połączeń.*

A więc cynk i żelazo zanurzone w roztworze elektrolitu tworzą ogniwo galwaniczne, dostarczające energii elek-

trycznej. W ogniwie tym cynk jest biegunem ujemnym, zaś stal — dodatnim. Oznacza to, że energia elektryczna powstaje kosztem rozpuszczania się cynku. Jest to dla nas okoliczność niezmiernie ważna. Skoro bowiem pokryjemy jakiś stalowy przedmiot powłoką cynku, to w zetknięciu z roztworami elektrolitów będzie ona tak długo i wiernie broniła stali, dopóki sama nie ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu.

Galwaniczne cynkowanie

Zainteresuje Cię na pewno możliwość uchronienia przed korozją przedmiotów stalowych, np. narzędzi, drobnego sprzętu sportowego, rowerowego i tym podobnych przedmiotów, metodą cynkowania. Co ważniejsze, tak pokrytym przedmiotom, oprócz odporności na korozję, nadać jeszcze możesz miły, estetyczny wygląd.

Zanim jednak przystąpimy do galwanicznego cynkowania, musisz po pierwsze wykonać ***siarczan cynku*** $ZnSO_4$, który jest podstawowym składnikiem wszystkich kąpieli do cynkowania.

Siarczan cynku otrzymujemy działając kwasem siarkowym na blachę cynkową:



$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

5 g czystych skrawków blachy cynkowej, np. otrzymanych ze starych bateryjek, rozpuść na gorąco w 50 cm³ wody z 7 g stężonego kwasu siarkowego. Po rozpuszczeniu wrzuć do płynu nieco czystego cynku i gotuj po to, aby wytrąciły się zanieczyszczenia.

Następnie zanieczyszczenia odsącz, a przesącz zagęszczaj tak długo, aż zacznie tworzyć się warstwa kryształów. Roztwór odstaw do krystalizacji, a następnie wydzielone kryształy odsącz, przemyj niewielką ilością wody z lodem i wysusz. Wydajność powinna wynieść ok. 20 g.

Teraz już mogę Ci podać najprostszy skład kąpieli do cynkowania.

W 100 cm^3 wody rozpuść:

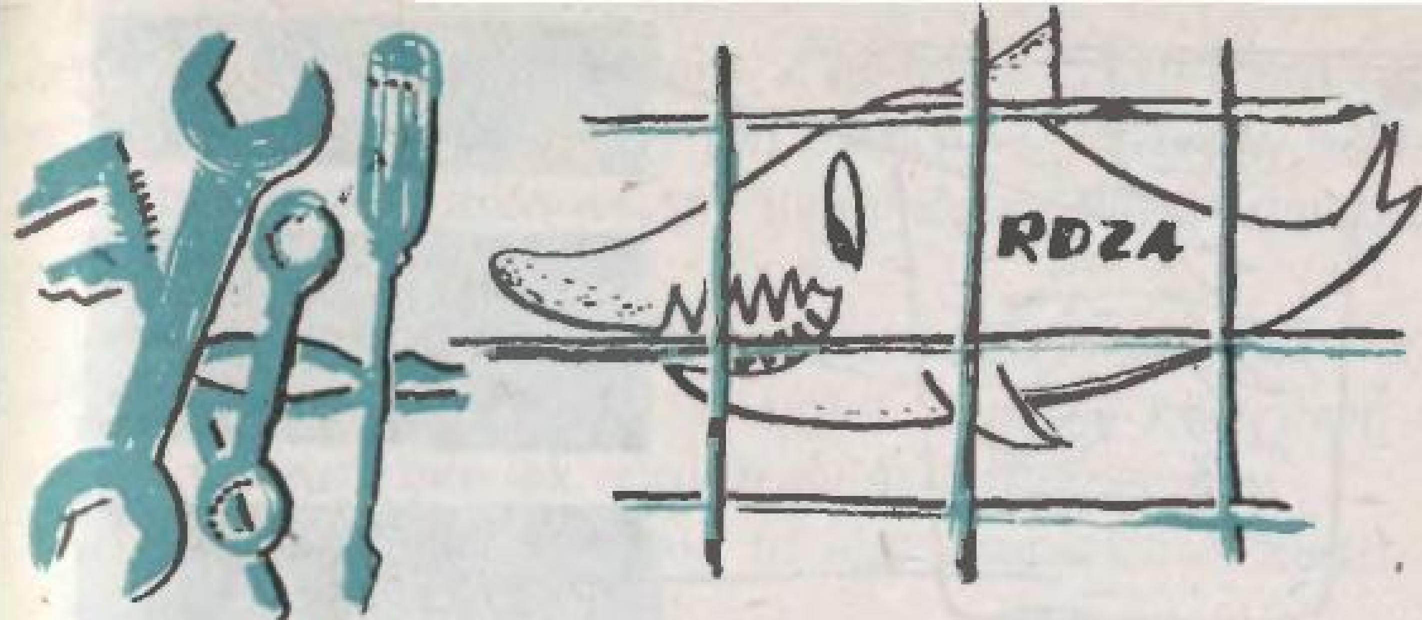
siarczanu cynku $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	65 g,
chlorku amonu NH_4Cl	4 g,
kwasu borowego H_3BO_3	6 g.

Otrzymany roztwór dopełniamy wodą do objętości 250 cm^3 i wlewamy do wanienki.

Kąpiel ta pracuje w temperaturze 18—25°C i można tu stosować gęstość prądu 2—4 A/dm^2 pokrywanej powierzchni.

Podstawowym warunkiem, aby powłoka cynkowa spełniała swe zadanie, to znaczy, żeby skutecznie chroniła stal przed korozją, jest jej dokładne związanie się z powierzchnią stali. Może to nastąpić jedynie wówczas, jeżeli powierzchnia stali zostanie bardzo starannie odtłuszczona i wytrawiona.

Jeżeli np. chcesz cynkować zardzewiałe zawiasy, wkręty do drewna czy klucze rowerowe, to nie musisz ich szlifować i polerować. Odtłuść je, a następnie usuń rdzę trawiąc w 10% wodnym roztworze ***kwasu solnego HCl.***



W zależności od głębokości wżerów i grubości powłoki rdzy, trawienie trwa 3 do 30 minut, po czym przedmiot opłucz wodą i od razu cynkuj.

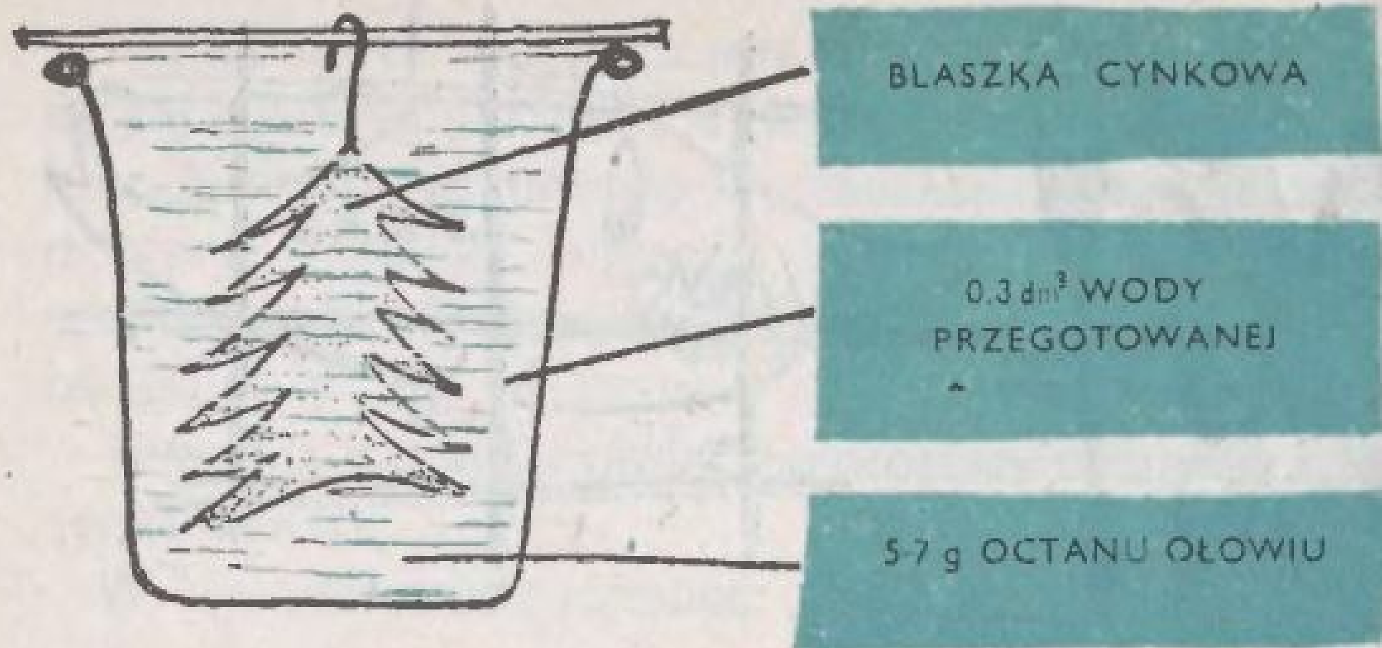
Aktywność cynku

Jak na pewno pamiętasz, w doświadczeniu z prądem elektrycznym ze szklanki, rozpuszczeniu ulegał cynk. Również i w przypadku przedmiotów stalowych pocynkowanych, korozji ulegać będzie cynk, a nie stal.

Dlaczego tak się dzieje?

Dlatego, iż cynk jest bardziej aktywny. Udowodni to nam następne doświadczenie.

Do doświadczenia tego potrzebować będziesz 10—15 g ***octanu ołowiu (II)*** $Pb(CH_3COO)_2$ oraz kawałeczek blaszki cynkowej. Rozbierz więc znowu starą bateryjkę i rozetnij jeden z kubeczków. Blaszkę wyprostuj, dokładnie wymyj wodą i oczyść drobnoziarnistym papierem ściernym. Teraz na blaszcze narysuj kontury świerku.



Drzewko wytnij w tęn sposób, aby otrzymać możliwie jak najwięcej ostro zakończonych gałęzi, tak, jak to jest pokazane na powyższym rysunku.

Do czystego słoiczka wlej 0,3 dm³ ciepłej, ale nie gorącej, świeżo przegotowanej wody oraz wsyp 5—7 g octanu ołowiawego.

Szklanym pręcikiem zamieszaj całość. Możliwe, że w pierwszej chwili roztwór zrobi się trochę mętny, ale to nic strasznego. Po chwili wszystko się ustoi, nieco białawego osadu opadnie na dno, a cały roztwór nabierze klarowności.

Do takiego właśnie klarownego roztworu zanurz na nitce Twoje drzewko z blachy cynkowej.

Początkowo niczego ciekawego nie zauważysz. Jednak gdy będziesz bacznie śledzić wygląd drzewka, to już po paru minutach zaobserwujesz, że drzewko stopniowo ciemnieje. Zaraz po zanurzeniu błyszczało metalicznie, a teraz powoli połysk jego ginie. Po dalszych kilku minutach ściemniałe i jak gdyby zszarzałe drzewko po-

kryje się delikatnym nalotem. Z biegiem czasu nalot ten przemieni się w meszek, a ten z kolei w puszysty, igiełkowaty płaszcz pokrywający najmniejszą nawet gałązkę drzewka.

Jeżeli drzewko wyjmiesz z roztworu i oświetlisz, np. latarką od dołu czy też od boku, zacznie błyszczeć i skrzyć się zupełnie jak ośnieżony świerk w słońcu.

Pytasz, na czym polegało to efektowne doświadczenie?

Oto mniej szlachetny, ale za to bardziej chemicznie aktywny cynk, przeszedł częściowo do roztworu, a na to miejsce z roztworu wydzieliła się równoważna ilość bardziej szlachetnego, czyli mniej aktywnego ołowiu. To właśnie igiełkowate kryształki metalicznego ołowiu, osiadłego na gałązkach cynkowego drzewka, tak ładnie błyszczą, załamując promienie świetlne.

Znając już z poprzedniego rozdziału właściwości cyny, podobne doświadczenie możesz wykonać, zanurzając np. spiralkę z blaszki cynkowej do wodnego roztworu ***chlorku cyny (II)*** $SnCl_2$.

Doświadczenie to możesz zmodyfikować, zawieszając w roztworze $SnCl_2$ sczepione ze sobą w środku wąskie blaszki cynkowe. Blaszki te musisz tak powyginać, aby utworzyły rodzaj szkieletu kuli. Po zawieszeniu w roztworze $SnCl_2$ szkielet taki pokryje się błyszczącymi jakby kolcami, co upodobni go do tzw. jeża morskiego.

Chlorek cynku i pergamin

Proponuję Ci teraz syntezę chlorku cynku, który posłuży nam następnie do wykonania paru ciekawych doświadczeń.

5 g blachy cynkowej pociętej na kawałki umieść w parownicy porcelanowej, zalej 20 cm^3 wody i powoli, porcjami dodaj 20 g stężonego HCl. Pod koniec rozpuszczania płyn podgrzej. Ciecz odsącz i badaj na zawartość ołowiu (z H_2SO_4) i miedzi (z NH_3aq). W razie obecności tych metali, dodaj kilka kawałków czystego cynku i ogrzewaj, aby wytrącić miedź i ołów. Roztwór następnie odsącz i nasyć chlorem do silnej woni chloru w cieczy, po czym odstaw na kilka godzin, wygotuj chlor, dodaj mały nadmiar wodorotlenku cynkowego i gotuj.

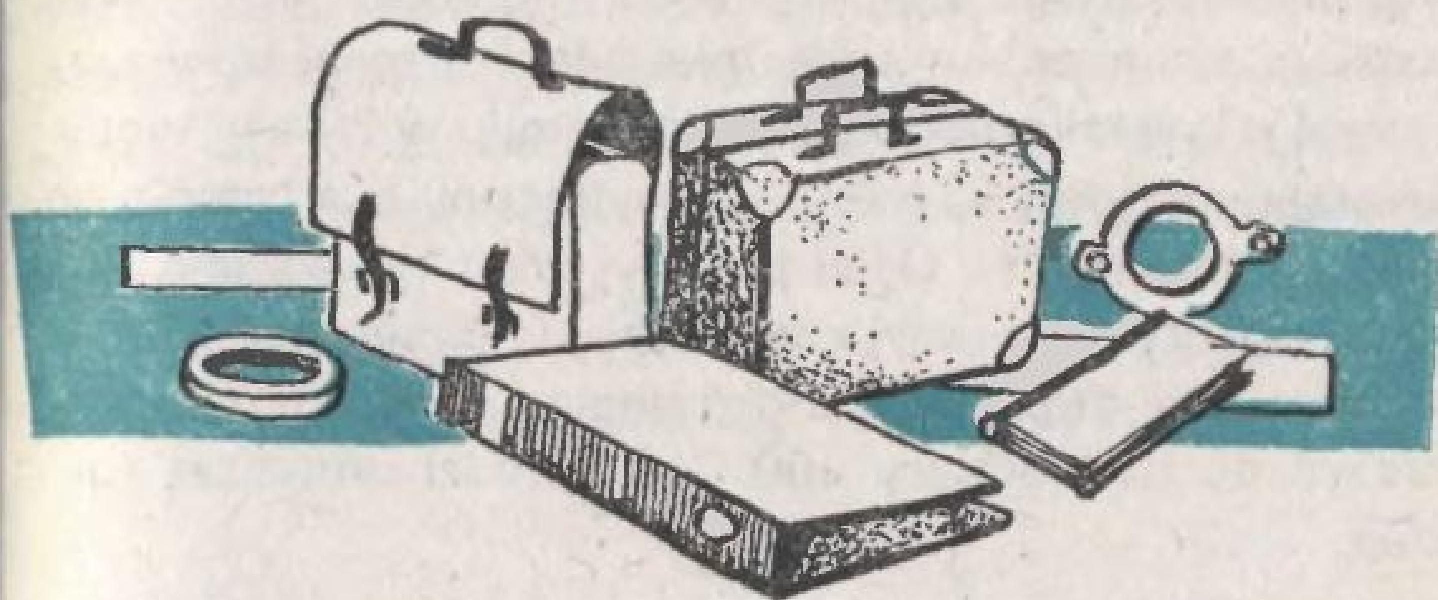
Otrzymany roztwór przesącz, a następnie ogrzewaj w parownicy, aż wytworzy się gęsta masa. Masę mieszaj, aż zamieni się w suchy proszek, który wsyp do szczelnie zamykanego słoika. Powinieneś otrzymać ok. 9 g bezwodnego $ZnCl_2$.

Z tak otrzymanego chlorku cynku sporządź parę mililitrów stężonego 50—60% wodnego roztworu.

Roztwór ten ogrzej do 70°C, po czym zanurz w nim na 10 minut pasek bibuły filtracyjnej. Po upływie tego czasu pasek bibuły wyjmij, pozwól nadmiarowi cieczy skapać, po czym pasek dokładnie opłucz w ciepłej wodzie. Mokry pasek bibuły połóż na płytce szklanej i wygładź go przez walcowanie butelką.

Po tych zabiegach, poprzednio szorstki i matowy pasek bibuły, staje się gładki i przejrzysty.

Działając gorącym, stężonym roztworem chlorku cynkowego na naklejony papier lub bibułę, powodujemy częściową hydrolizę celulozy. W rezultacie powstaje tzw. pergamin roślinny, odporny na działanie wody i nie przepuszczający tłuszczów.



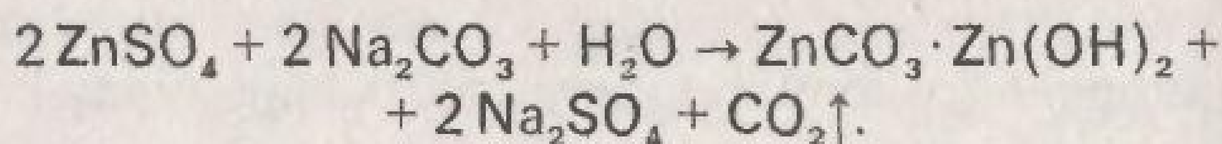
Odpowiednie gatunki kartonu poddanego działaniu gorącego roztworu $ZnCl_2$ po silnym sprasowaniu dają nam tzw. *fibrę,* surowiec służący do wyrobu walizek oraz elementów elektrotechnicznych.

Tlenek z węglanu

Kolejnym, potrzebnym Ci związkiem, będzie ***tlenek cynku ZnO.***

Ponieważ jego bezpośrednia synteza jest w warunkach laboratoryjnych trudna do przeprowadzenia, musisz skorzystać z drogi okrężnej poprzez ***węglan cynku $ZnCO_3$***. Surowcem do otrzymania węglanu będzie poprzednio wykonany siarczan cynkowy.

Synteza tym razem będzie polegać na działaniu węglanem sodowym na siarczan cynkowy:



$$2ZnSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Do wrzącego, poprzednio już przesączonego roztworu 4 g krystalicznego węglanu sodu w 25 cm^3 wody, wlej wąskim strumieniem stale mieszając, przesączony roztwór 4 g krystalicznego siarczanu cynku w 20 cm^3 wody. Mieszaninę gotuj 15 minut, aż wytrącony osad stanie się mniej galaretowaty. Osad przemyj przez dekantację, odsącz, po czym przemyj i wysusz w temperaturze 50°C.

Teraz, aby otrzymać tlenek, węglan cynku musisz wyprażyć do temperatury 400°C. Zachodzi wówczas rozkład:



$$ZnCO_3 \xrightarrow{temp.} ZnO + CO_2\uparrow$$

z wydzielaniem dwutlenku węgla.

Zwróć uwagę na barwę otrzymanego tlenku. Jest ona wyraźnie żółtawa. Czyżby nasz tlenek był tak zanieczyszczony? Przecież tlenek cynku od swojej białej barwy zwany jest bielą cynkową!

Daleki jestem od twierdzenia, że otrzymany przez Ciebie tlenek cynkowy jest chemicznie czysty. Na pewno zawiera on zanieczyszczenia. Jednak to nie one wpłynęły na barwę tlenku, lecz jego temperatura.

Po prostu biały ZnO ogrzany do temperatury ponad 300°C poczyna żółknąć. Po paru godzinach po ostygnięciu żółtawe zabarwienie ustępuje.

Cynkowe kity

Do pokrywki pudełka od pasty do butów wsyp parę gramów ZnO i proszek ten zarób na ciastowatą masę stężonym wodnym roztworem $ZnCl_2$. Po wymieszaniu otrzymasz doskonały, szybko wiążący, wodoodporny kit nadający się do wypełniania ubytków w porcelanie, fajansie, ceramice i odlewach metalowych. Przez dodanie pigmentu kit taki może mieć dowolny, żądany w danym przypadku kolor.

Jeszcze trwalszy i wytrzymalszy kit otrzymasz zarabiając na ciasto roztworem $ZnCl_2$ mieszaninę o składzie:

tlenek cynku	— 70%
talk techniczny	— 30%

Do małego moździerzyka wsyp 1—2 g ZnO, po czym proszek ten zarób pokostem. Po dokładnym roztarciu całej masy wałkiem, otrzymasz białą olejną farbę podkła-



dową. Możesz nią malować suche i czyste drewno. Tak otrzymana powłoka będzie dobrze związana z drewnem, ale matowa i bez połysku. Dlatego właśnie ten typ farby zwiemy podkładową. Dopiero na farbę podkładową kładzie się 1—2 warstwy emalii zewnętrznej.

Tlenek cynku jest jednym z podstawowych składników farb i emalii olejnych. To warto dobrze zapamiętać.



FOSFOR

P

Phosphorus

Gęstość	
czerwony	— 2,2 g/cm³
fioletowy	— 2,3 g/cm³
biały	— 1,8 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
czerw. — 590°C; 863 K	czerw. — powyżej 600° C
fiolet. — 593°C; 866 K	fiolet — zapala się w powietrzu
biały — 44,1°C; 317,1 K	biały — 280°C; 553 K

Wartościowość

III, V

Cienie i blaski przeszłości

Odkrywcą fosforu jest niemiecki alchemik H. Brand. Poszukując bezowocnie kamienia filozoficznego, który by mu umożliwił przemianę metali w złoto, Brand prażąc mocz zwierzęcy odkrył w roku 1669 biały fosfor.

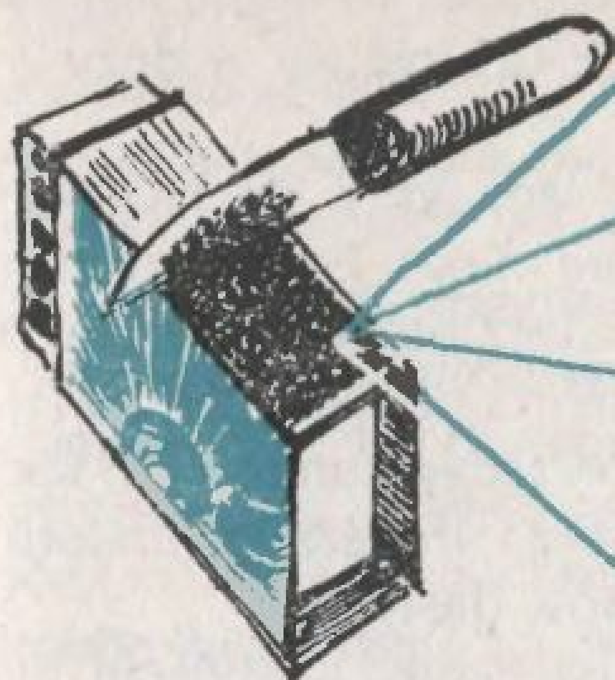
Przedziwna i tajemnicza właściwość świecenia w ciemności sprawiła, że odkrywca sprzedawał biały fosfor dosłownie na wagę złota.

Pierwszym poważniejszym zastosowaniem fosforu był wyrób zapałek. Ogromna toksyczność białej odmiany tego pierwiastka sprawiła, iż na przełomie XIX i XX wieku wszystkie państwa wydały zakaz produkcji zapałek i wszelkiego rodzaju świecących broszek czy też napisów, do wykonania których użyto by białego fosforu. Wspominam o tym dlatego, aby rozwiać raz na zawsze mit o pokrytych fosforem, świecących w ciemnościach tarczch lub wskazówkach zegarków, gdybyś jeszcze do tej pory w to wierzył.

A teraz powiedzmy sobie otwarcie: my będziemy robić doświadczenia z fosforem czerwonym oraz jego związkami. Ponieważ toksyczność fosforu białego była już oczywista blisko 100 lat temu, dla nas, jako dla ludzi światłych, jest to tym bardziej oczywiste i **z białym fosforem eksperymentować nie będziemy.**

Fosfor czerwony

Naszym surowcem do otrzymania fosforu czerwonego będzie masa cierna z pudełka zapałek.



Dlatego pracę musisz zacząć od zdrapania nożem masy ciernej z 3—4 pudełek zapałek. W skład tej masy wchodzi mielone szkło, związki antymonu, manganu oraz czerwony fosfor, ten ostatni w ilości 20—30%. Całość masy zarobiona i spojona jest klejem.

Zebraną masę wsyp do parowniczki i zalej 10% kwasem solnym, po czym całość ogrzewaj do wrzenia. W trakcie ogrzewania ulegają rozpuszczeniu klej, związki antymonu oraz manganu.

Po zagotowaniu, parowniczkę odstaw i daj osadowi opaść na dno. Twój osad utworzony jest z czerwonego fosforu oraz mączki szklanej. Gdy roztwór ostygnie, zlej go ostrożnie znad osadu, po czym całość przemyj kilkakrotnie gorącą wodą i odsącz.

Po wysuszeniu pozostaje Ci tylko oddzielić fosfor od mączki szklanej. Wbrew pozorom, sprawa nie będzie wcale łatwa, bowiem nie dysponujemy dobrym rozpusz-

czalnikiem dla fosforu czerwonego. Dlatego, aby dokonać takiego rozdziału, musisz uzbroić się w duży zasób cierpliwości.

Mieszaninę fosforu ze szkłem wsyp do kolbki, zalej denaturatem i gotuj przez parę minut. Fosfor nieznacznie rozpuszcza się w alkoholu. Ciecz po zagotowaniu przenieś do zestawu destylacyjnego i oddestyluj alkohol. Na dnie kolbki pozostanie fosfor. Odzyskany w ten sposób alkohol wlej do kolbki z mieszaniną szkła i fosforu, po czym zagotuj ponownie i znów destyluj.

Powtarzaj 6—8 razy rozpuszczanie i destylację, będzie można całkowicie oddzielić fosfor od mączki szklanej.

Rodzinka trzech kwasów

Związków fosforu znamy chyba ponad setkę. Niestety większość z nich jest dla nas niedostępna. Nie masz jednak powodu specjalnie się tym martwić, bowiem wiele z tych związków nie ma żadnego praktycznego znaczenia.

Zajmiemy się rodzinką złożoną z trzech kwasów fosforowych, która poprzez swych bliższych i dalszych krewnych obejmuje najpospolitsze i najważniejsze związki fosforu. Są to:

kwas ortofosforowy H_3PO_4,
kwas pirofosforowy $H_4P_2O_7$,
kwas metafosforowy HPO_3.

Najpospolitszym i najłatwiejszym do nabycia jest kwas ortofosforowy, zwany w skrócie po prostu — ***kwasem fosforowym***. Tę ciężką, oleistą ciecz barwy jasnożółtej,

nabyć można w sklepach z odczynnikami. Jeżeli jednak zakup się nie powiedzie, nie wpadaj w rozpacz — spróbujemy dać sobie radę we własnym zakresie.

Surowcem do otrzymania kwasu ortofosforowego będzie stężony kwas siarkowy oraz kości zwierzęce. Co dziwniejsze, najlepiej do tego celu nadają się kości stare, już wygotowane, a nawet takie, które przeleżały wiele lat na powietrzu. Kości zwierzęce musisz potłuc młotkiem na drobne kawałeczki, po czym tak przygotowany surowiec w ilości około 0,25 kg wsypać do blaszanej puszki i długo prażyć.

Zabieg ten ma na celu zwęglenie wszystkich związków organicznych. Jak wiesz, podstawowym związkiem, z którego zbudowane są kości, jest ***fosforan wapnia*** $Ca_3(PO_4)_2$.

W kościach, szczególnie świeżych, znajduje się sporo tłuszczu oraz substancji klejących. Dlatego też potłuczone kości trzeba wyprażyć, aby spowodować rozkład tych związków organicznych. Pamiętaj tylko, że przy tej okazji wydziela się sporo — delikatnie mówiąc — bardzo niemiłego zapachu, a więc czynność tę wykonaj na wolnym powietrzu, najlepiej z dala od zabudowań mieszkalnych.

Teraz do zlewki odważ 10 g sproszkowanych prażonych kości, po czym dodaj 50 cm^3 wody i 7 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Całość wymieszaj szklanym pręcikiem, postaw na siatce i ogrzewaj cierpliwie przez 20—30 minut do około 60°C. W zlewce zachodzi reakcja, którą możemy przedstawić równaniem:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_3PO_4 + 3\,CaSO_4\downarrow.$$

A więc, jak widzisz, reakcji powstawania H_3PO_4 towarzyszy wydzielanie się nierozpuszczalnego siarczanu wapnia. Nierozpuszczalny $CaSO_4$ oblepia cząstki nierozłożonych jeszcze kości. Dlatego właśnie podczas ogrzewania zawartość zlewki musisz często mieszać.

Następnego dnia na dnie zlewki zgromadzi się osad $CaSO_4$ i nieprzereagowane resztki kości, zaś nad osadem otrzymasz mniej lub bardziej klarowny roztwór. Roztwór ten ostrożnie zlej, a osad przemyj niewielką ilością wody i odsącz. Przesącz oraz zlany roztwór połącz razem, umieść w parowniczce i ogrzewaj w celu zatężenia.

A teraz **uwaga:** *po odparowaniu wody, gdy temperatura zawartości parowniczki przekroczy już 300°C, poczną się wydzielać bardzo gryzące białe dymy.* Jest to sygnał, iż rozpoczęło się odpędzanie zawartego w mieszaninie kwasu siarkowego. *Z powodu toksyczności owych białych dymów, zabieg odpędzania kwasu siarkowego musisz przeprowadzać na wolnym powietrzu.* Trwa on tak długo, aż pobrana kropelka cieczy wpuszczona do probówki z $BaCl_2$ lub $CaCl_2$ nie powoduje już wytrącania się białego osadu $BaSO_3$ czy też $CaSO_4$. Jednym słowem, musisz się upewnić, czy cały nadmiar H_2SO_4 został już usunięty.

Gdy to nastąpi, w parowniczce powstanie gęsty syrop. Jest to nasz kwas ortofosforowy. Gdy już ostygnie, rozcieńcz go nieco wodą.

Rozpoznawanie braci

Do probówki wlej 10 cm^3 wody i dodaj ok. 1 cm^3 naszego świeżo otrzymanego ***kwasu ortofosforowego*** $\boldsymbol{H_3PO_4}$. W osobnej probówce przygotuj rozcieńczony (ok. 1%) roztwór ***azotanu srebra (I)*** $\boldsymbol{AgNO_3}$.

Teraz pobierz próbkę H_3PO_4, dodaj parę kropli rozcieńczonego NH_3aq i papierkiem lakmusowym kontroluj odczyn roztworu, aby był obojętny lub lekko alkaliczny, po czym dodaj $AgNO_3$.

Po wstrząśnięciu, na dno probówki pocznie opadać żółty, drobnokrystaliczny osad. Jest nim ***fosforan srebra (I)*** $\boldsymbol{Ag_3PO_4}$. Zapamiętaj dobrze wygląd tego osadu, bowiem z $AgNO_3$ daje go tylko kwas ortofosforowy i pochodne od niego sole.

Teraz 10 cm^3 naszego H_3PO_4 ogrzewamy w małej parowniczce. Gdy już odparowana zostanie z niego woda, bezbarwną, gęstą masę ogrzewaj do temperatury 230—250°C. Po 20 minutach pobierz grudkę masy, rozpuść ją w wodzie destylowanej, po czym dodaj $AgNO_3$. Powinien wytrącić się biały osad. Jeżeli jednak osad będzie nadal żółty, ogrzewaj całość przez 10 minut.

W czasie ogrzewania kwasu ortofosforowego zachodzi odwodnienie i powstanie kwasu pirofosforowego



$$2H_3PO_4 \xrightarrow{\text{temp.}} \boldsymbol{H_4P_2O_7} + H_2O\uparrow.$$

Po ostudzeniu w parowniczce otrzymasz bezbarwne, higroskopijne kryształy kwasu pirofosforowego. Zapamiętaj, że roztwory kwasu pirofosforowego oraz jego soli dają z $AgNO_3$ biały osad $Ag_4P_2O_7$.

A teraz otrzymamy trzeci z rodzinki kwasów, kwas metafosforowy. W tym celu nasz H_3PO_4 ogrzewaj przez 30 minut do temperatury 230—250°C, a potem powstałą szklistą masę jeszcze przez 15 minut do temperatury 400°C.

Do celów „analitycznych" potrzebne Ci teraz będzie białko jajka kurzego.

Parę kropli świeżego białka wlej do probówki, dopełnij ją wodą destylowaną, po czym całość silnie wstrząsaj. Pręcikiem szklanym pobierz próbkę z naszej parowniczki i rozcieńcz ją wodą. Do tak przygotowanej próbki dodaj 10 cm^3 roztworu kurzego białka.

Już po paru sekundach zauważysz pojawienie się w roztworze licznych kłaczków. Jest to białko ścięte działaniem kwasu metafosforowego. Podczas silnego ogrzewania parowniczki zaszło odwodnienie kwasu ortofosforowego i powstał **kwas metafosforowy:**



$$H_3PO_4 \xrightarrow{temp.} \boldsymbol{HPO_3} + H_2O\uparrow.$$

Otrzymany przez nas kwas metafosforowy, jako jedyny z całej tej rodzinki, odznacza się zdolnością ścinania roztworów białka. W ten właśnie prosty sposób możesz odróżnić nie tylko sam kwas metafosforowy od jego pozostałych braci, lecz również i jego sole od soli pozostałych kwasów fosforowych.

Perła fosforanowa

Odrobinę kwasu metafosforowego rozpuść w wodzie i zobojętnij wodorotlenkiem sodowym. Otrzymasz wówczas ***metafosforan sodu:***



$$HPO_3 + NaOH \rightarrow \boldsymbol{NaPO_3} + H_2O.$$

Z roztworu tego odparuj wodę, po czym grudkę $NaPO_3$ wypraż w uszku cienkiego drucika stalowego. Prażenie musisz prowadzić w nieświecącej części płomienia.

W wyniku ogrzewania, w uszku drucika otrzymasz bezbarwną szklistą kuleczkę. Jest nią właśnie tzw. perła fosforanowa. Jeżeli perłę taką zwilżysz np. roztworem soli miedzi i ponownie wyprażysz, przybierze ona barwę zieloną. Zwilżona solami chromu i wyprażona, zabarwi się na czerwono, zaś związkami manganu — na fioletowo. Perła fosforanowa stanowi cenną pomoc przy identyfikowaniu wielu związków.



I JOD

Jodum

Gęstość
4,93 g/cm³

Temp. topnienia
113,5°C; 386 K

Temp. wrzenia
184,3°C; 457,3 K

Wartościowość
I

Najdawniejszą metodą otrzymywania tzw. alkalii, służących m. in. do wyrobu mydeł i szkła, było ługowanie, czyli wypłukiwanie wodą popiołów. Do tego celu uży-

wano popiołu drzewnego lub też w bezleśnych okolicach nadmorskich, popiołu powstałego ze spalonych wodorostów. Tak właśnie postępowano od wieków na wybrzeżach Szkocji i Francji, gdzie fale morskie wyrzucają rocznie na brzegi setki ton wodorostów.

Badając dokładnie i porównując produkty otrzymywane po ługowaniu popiołu drzewnego oraz popiołu z wodorostów, francuski fabrykant sody, Courtois, odkrył w roku 1811 nowy, nie spotykany dotąd pierwiastek. Odkrywca nadał mu nazwę jod.

Źródła surowca

Przemysłowe metody otrzymywania jodu jako surowca wykorzystują *saletrę chilijską*, czyli ***azotan sodu*** $NaNO_3$, w której zawartość związków jodu dochodzi nieraz do 4g/kg.

Natomiast dla Twoich celów laboratoryjnych najodpowiedniejszym surowcem do otrzymywania jodu będzie zwykła jodyna lub też popularny odczynnik, ***jodek potasu*** KI.

Zacznijmy od ***jodyny***. Musisz jednak pamiętać, że ta brązowoczarna ciecz stosowana do dezynfekcji skóry i drobnych ran, to może być:

a) alkoholowy roztwór jodu albo

b) roztwór jodu w jodku potasu.

Jodynę na spirytusie poznasz łatwo po charakterystycznym zapachu alkoholu. W przypadku jodyny o takim składzie wystarczy odparować na ciepło alkohol, aby na

dnie parowniczki otrzymać metalicznie połyskujący osad wolnego ***jodu*** I_2.

Jod jest praktycznie w wodzie nierozpuszczalny. Wystarczy jednak wsypać uprzednio do wody parę białych kryształków ***jodku potasu KI,*** aby jod teraz już rozpuszczał się dobrze. (Tak właśnie wyrabiana jest jodyna wymieniona w punkcie *b*)

Proszę, zwróć baczną uwagę na postaci jodu występujące w takim roztworze. A więc zawiera on zarówno jony, a ściślej biorąc aniony jodu I^- pochodzące z dysocjacji jodku potasu, jak też i cząsteczki wolnego jodu I_2.

W przeciwieństwie do tego, jodyna wymieniona w punkcie *a)* zawiera tylko cząsteczki jodu I_2, a brak w niej anionów I^-.

No dobrze — pytasz — ale co konkretnie trzeba zrobić, aby z jodyny otrzymać choć odrobinę jodu?

Radzę postąpić Ci tak: posiadaną jodynę wlej do parowniczki, postaw ją na łaźni wodnej i odparuj do sucha*. Następnie fioletowobrunatny osad zeskrob ze ścianek parowniczki i oczyść przez sublimację, którą zaraz poznasz bliżej.

Oczyszczanie jodu

Na opakowaniach z jodem znajduje się często napis: „Jod sublimowany", lub „Jod resublimowany". Obie te nazwy określają stopień czystości znajdującego się we-

---

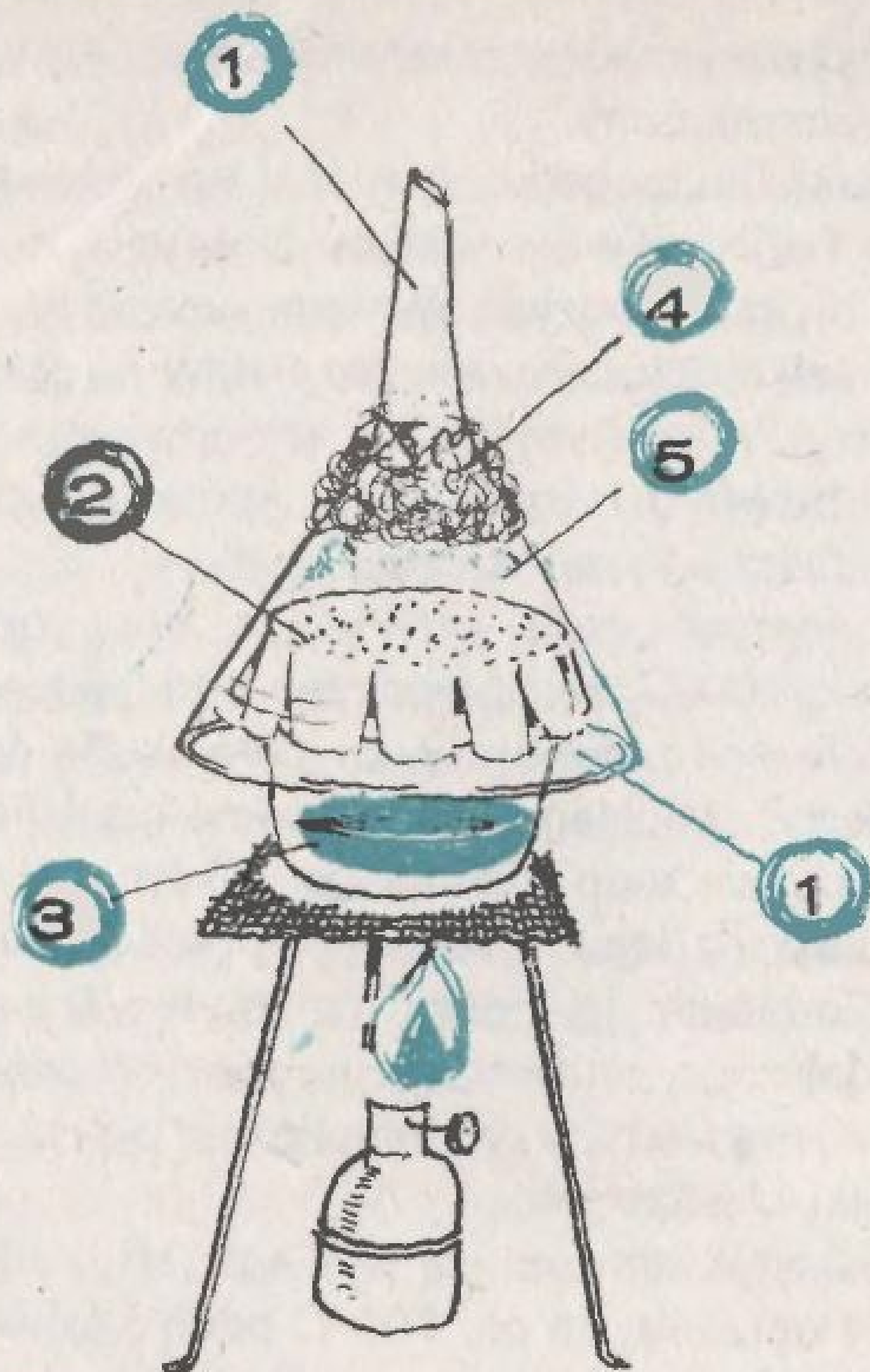
* Ale pamiętaj, jod jest lotny, nie ogrzewaj go zbyt długo.

wnątrz pierwiastka, a zarazem wskazują, w jaki sposób był on oczyszczany.

Na szkiełku zegarkowym lub w małej parowniczce umieść 1—2 g Twego osadu. Naczynie to przykryj papierem drobno podziurkowanym w swej środkowej części. Szkiełko czy parowniczkę ustaw na siatce azbestowej i przykryj czystym lejkiem szklanym, a następnie rozpocznij powolne ogrzewanie. ,,Aparaturę" do sublimacji jodu widzisz na rysunku na s. 146.

Po pewnym czasie, gdy temperatura jodu podniesie się do ok. 100°C, cała przestrzeń pod lejkiem wypełni się pięknymi ciemnofioletowymi parami. Są to pary jodu. Właśnie od greckiego słowa iodos, czyli fioletowy, pochodzi nazwa tego pierwiastka. Skoro zauważysz fioletowe pary, na lejek z zewnątrz połóż mokrą bibułę lub watę. Zadaniem jej będzie oziębienie ścianek lejka. W miarę dalszego ogrzewania na wewnętrznych ścianach lejka poczną się tworzyć metalicznie połyskujące ciemne kryształki. Jest to jod.

Pierwiastek ten topi się w temperaturze 113,5°C, lecz już przy ogrzaniu do ok. 100°C bardzo łatwo przechodzi w stan pary. Pary jodu przy zetknięciu się z jakąkolwiek zimną powierzchnią przechodzą od razu w ciało stałe. Właśnie to przechodzenie ze stanu stałego w gazowy i odwrotnie, z pominięciem stanu ciekłego, nazywamy sublimacją. Oczyszczony przez sublimację jod zbiera się na wewnętrznych ściankach lejka oraz częściowo na papierze pokrywającym parowniczkę. W ten sposób bardzo łatwo oddzielić jod od jodku potasu, gdyż ten ostatni topi się w temperaturze 723°C.



1 LEJEK SZKLANY

2 PODZIURKOWANY PAPIER

3 OSAD JODYNY

4 MOKRA WATA

5 SUBLIMUJĄCY JOD

Z jodyną, jako surowcem do otrzymania jodu, sprawa była łatwa, ale widzę, że się teraz zastanawiasz, jak postąpić, gdy surowcem będzie ***jodek potasu KI.*** Tu sprawa polegać będzie na utlenieniu anionów I^- do atomów I.

Jak zapewne pamiętasz, w zjawisku tzw. bezprądowego miedziowania stali wystarczy czysty przedmiot stalowy zanurzyć do kwaśnego roztworu siarczanu miedziowego, aby pokrył się natychmiast czerwoną warstewką metalicznej miedzi.

Tego rodzaju pokrywanie polega na wypieraniu z roztworów jednych metali przez drugie. W omawianym przypadku żelazo częściowo ulega rozpuszczeniu, wypierając jednocześnie z roztworu atomy miedzi. Podobnie miedź, rozpuszczając się w roztworach soli srebra, wypiera atomy tego metalu z roztworu. Tak dzieje się wśród metali i stąd pochodzi nazwa — **szereg napięciowy metali**.

A czy aniony też mogą tworzyć takie szeregi? — pytasz. Oczywiście. Najprostszym, a zarazem i najłatwiejszym do poznania szeregiem anionowym jest rodzina chlorowców.

Postaraj się o odrobinę (1—2 g) popularnego odczynnika fotograficznego, ***bromku potasu KBr.*** W dużej probówce napełnionej do połowy wodą, rozpuść bromek potasowy, po czym przez rurkę sięgającą dna wprowadź do roztworu kilkanaście pęcherzyków gazowego

chloru. W jaki sposób i z czego wywiązać ten gaz mówiliśmy już w rozdziale poświęconym temu pierwiastkowi.

Przepuszczaniu gazowego chloru przez roztwór bromku potasu towarzyszyć będzie wydzielanie się i opadanie na dno maleńkich brązowobrunatnych kuleczek. Po chwili cała woda zabarwi się na brunatno.

Reakcje zachodzące w probówce zapisać możesz następująco:



$$Cl_2 + 2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2\,Cl^-.$$

A więc mamy tu coś podobnego do wypierania jednego metalu przez drugi z roztworów.

Oto obojętna cząsteczka chloru przechodząc do roztworu daje dwa aniony $2\,Cl^-$. Jednocześnie dwa aniony bromu $2\,Br^-$ przechodzą w obojętną cząsteczkę Br_2.

Właśnie te maleńkie brązowe punkciki zbierające się na dnie probówki, to cząsteczkowy brom wydzielony przez chlor z roztworu KBr.

Po chwili jednak część tych maleńkich kuleczek ginie, a woda w probówce przybiera barwę czerwonobrunatną. To brom rozpuścił się częściowo w wodzie, zabarwiając ją w tak charakterystyczny dla siebie sposób. Tak otrzymanego roztworu zwanego wodą bromową nie wylewaj przypadkiem, gdyż będzie Ci zaraz potrzebny.

W probówce napełnionej do połowy wodą rozpuść ok. 0,5 g bezbarwnych kryształków jodku potasu. Z kolei do roztworu tego dodaj po kropli wodę bromową. Pod wpływem jej działania zawartość probówki ciemnieje, a na dno poczyna opadać ciemny osad. Jest to wolny jod wydzielany z roztworu zgodnie z równaniem:



$$Br_2 + 2\,I^- \rightarrow I_2\downarrow + 2\,Br^-.$$

A więc tym razem brom wyparł jod z roztworu. Wobec tego sprawdź, czy i gazowy chlor też wyprze jod.

Wypiera, prawda?

Możesz wobec tego ułożyć następującą punktację pierwiastków — najsilniejszy jest chlor, gdyż wypiera i brom, i jod z roztworów. Drugie miejsce zajmuje brom, bo wypiera jod, a na końcu uplasuje się najsłabszy z całej trójki — jod.

Jeżeli więc chcesz z jodku potasowego otrzymać odrobinę jodu, to przez wodny roztwór KI przepuszczaj bardzo powoli pęcherzyki chloru. Utleniany jod w postaci ciemnego osadu zgromadzi się na dnie naczynia.

Czerwony, żółty i ciemnoniebieski

Jedną kroplę rtęci rozpuść w 5 cm^3 kwasu azotowego. W oddzielnej probówce rozpuść w wodzie 1—2 g jodku potasu KI, a następnie roztwór ten wlej do poprzednio już *otrzymanego roztworu azotanu rtęciowego.* W wyniku reakcji podwójnej wymiany nastąpi wytrącanie się nierozpuszczalnego, pięknego, czerwonego osadu ***jodku rtęci (II) HgI_2:***



$$Hg(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow 2KNO_3 + HgI_2\downarrow.$$

Zebrany na dnie osad jodku rtęci (II) musisz teraz odsączyć i przemyć starannie na sączku kilkanaście razy wodą. Po zdjęciu z bibuły, osad wysusz na powietrzu.

Starannie wykonany, czysty jodek rtęci (II), ogrzany do temp. ok 140°C z czerwonego staje się żółty. Barwa ta utrzymuje się i po powolnym ochłodzeniu preparatu do temperatury pokojowej.

JOD BARWI SKROBIĘ NA KOLOR CIEMNONIEBIESKI



Wystarczy jednak lekko dotknąć szklanym pręcikiem żółtą grudkę jodku rtęci (II), aby od razu miejsce to stało się czerwone. A więc na bibule pokrytej cienką warstewką żółtego HgI_2 możesz pisać lub rysować pręcikiem szklanym. Otrzymasz wtedy czerwone napisy na żółtym tle.

Podstawowym warunkiem powodzenia właśnie opisanego bardzo efektownego doświadczenia jest czystość, czystość i jeszcze raz czystość.

Z barwnych reakcji jodu warto jeszcze wymienić i zapamiętać charakterystyczne, ciemnoniebieskie zabarwienie, jakie daje ten pierwiastek ze skrobią.

Aby się o tym przekonać, na koniec scyzoryka nabierz trochę mąki ziemniaczanej, rozrób ją dokładnie niewielką ilością zimnej wody, po czym rozcieńcz do objętości 0,5 dm^3. Jeżeli do tak bardzo rozcieńczonego roztworu skrobi dodasz dosłownie 1 kroplę jodyny, natychmiast pojawi się wyraźne, ciemnoniebieskie zabarwienie.

Tworzy je jod adsorbowany na koloidalnej zawiesinie cząsteczek skrobi.

Reakcja ta służy zarówno do wykrywania śladów skrobi np. w śmietanie, miodzie, jak też i śladów jodu. Pamiętaj jednak, że związek barwny daje tylko jod cząsteczkowy I_2, a nie aniony I^-.

Barwną reakcję jodu ze skrobią możesz zastosować również i do kontroli dojrzałości jabłek. Tak, tak, wcale się nie przesłyszałeś — do kontroli stopnia dojrzałości jabłek.

Każdy wie, że niedojrzałe jabłka, nawet duże i dorodne, są kwaśne. W miąższu wyrośniętego, lecz niedojrzałego jabłka znajdują się kwasy organiczne: jabłkowy, cytrynowy, winowy i inne, ale prawie nie ma cukrów.

Jest co prawda skrobia, ale ta jako wielocukier, nie ma smaku słodkiego. Skrobia jednak pod wpływem wody i katalizującego działania pewnych enzymów, ulega hydrolizie do cukru prostego — słodkiej glukozy. Taka właśnie enzymatyczna hydroliza skrobi rozpoczyna się w jabłku w czasie dojrzewania. Jej zawartość maleje, a wzrasta zawartość glukozy i jabłko nabiera specyficznego dla swojego gatunku słodkokwaśnego smaku. Hydroliza skrobi w jabłku rozpoczyna się w jego części centralnej, wokół gniazda nasiennego i stopniowo przenosi na obszary coraz bardziej od niego odległe. Jabłko całkowicie dojrzałe zawiera już tylko niewielkie ilości skrobi i to zgromadzonej pod samą skórką.

Właśnie tę zmieniającą się ilość skrobi w połączeniu z reakcją barwną z jodem możesz z powodzeniem wykorzystać do oceny dojrzałości jabłek.

Spróbujmy to zrobić.

Sporządzasz roztwór 1 g *jodu* I_2 i 4 g *jodku potasu* KI w 1 dm³ wody. Dodatek jodku potasu jest konieczny, ponieważ w czystej wodzie jod rozpuszcza się bardzo słabo. Jabłko poddawane próbie dojrzałości musisz przekroić w poprzek, prostopadle do osi gniazda nasiennego, i połówkę zanurzyć w roztworze jodu na 1—2 minuty. Te części miąższu, które zawierają skrobię zabarwią się na niebiesko.

Do oceny dojrzałości stosowana jest pięciostopniowa skala wybarwień:

1) cała połówka jabłka jest niebieska;

2) niebieskie jest około 3/4 pola przekroju. Wokół gniazda nasiennego występuje biała rozeta (brak skrobi w tej okolicy);

3) biała rozeta wokół gniazda nasiennego sięga do 1/3 promienia jabłka, a na pozostałej części występują białe plamy. Niebieskie jest ok. 1/2 pola przekroju jabłka;

4) niebieska jest tylko ok. 1/5 pola przekroju w postaci rzadkich niebieskich plam, głównie w pobliżu skórki;

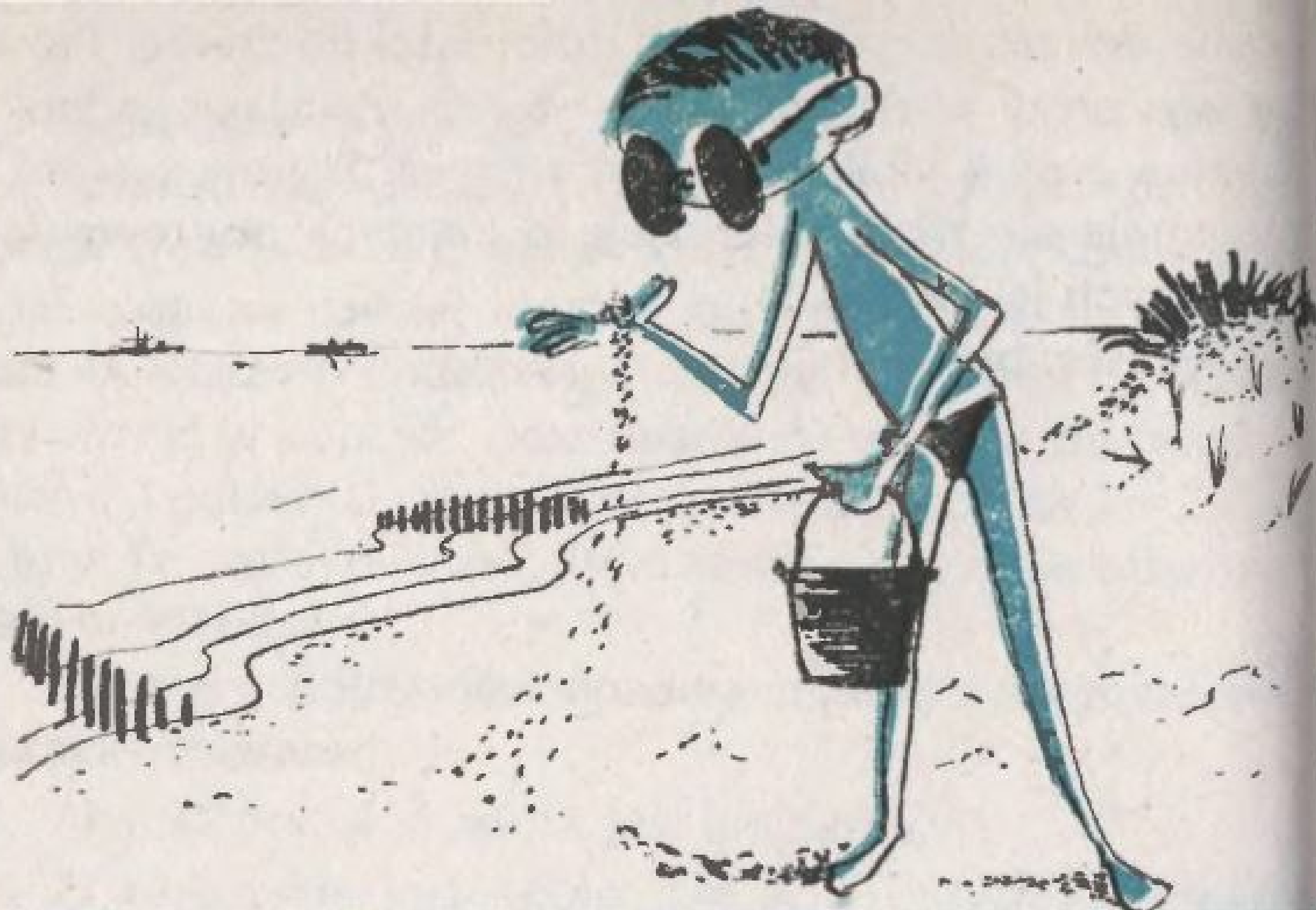
5) niebieska jest tylko cienka warstwa miąższu, przylegająca bezpośrednio do skórki.

Większość jadalnych odmian jabłek jest dojrzała, gdy hydroliza skrobi dojdzie do etapu odpowiadającego czwartemu stopniowi w podanej skali, a niektóre można uważać za dojrzałe po osiągnięciu trzeciego stopnia.

Wyżej opisana próba jodoskrobiowa pozwala na obiektywną — bo bez udziału zawodnego zmysłu smaku —

ocenę dojrzałości jabłek i ich gotowości do zbioru. Próbę wystarczy powtarzać co 5—6 dni. Poddając jednocześnie próbie jabłka z różnych części korony jabłoni, otrzymuje się także informacje o kinetyce dojrzewania w różnych jej częściach.

Ciekawe, prawda?



KRZEM Si

Gęstość
2,6 g/cm³

Silicium

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
1420°C; 1693 K	2600°C; 2873 K

Wartościowość
IV

Pomimo że krzemu mamy na Ziemi bardzo dużo (stanowi on niemal 25% skorupy), to jednak w stanie czystym został wydzielony i odkryty dopiero w roku 1823 przez chemika szwedzkiego Berzeliusa.

Najpospolitszym związkiem tego pierwiastka jest ***krzemionka-dwutlenek krzemu — SiO_2***. W zależności od postaci krystalograficznej tworzy ona: *kryształ górski, trydymit, krystobalit, krzemień, jaspis, agat.* Niemal czystą krzemionką jest biały *piasek* tzw. *kwarcowy.*

Krzem własnej produkcji

Spróbujemy otrzymać próbkę wolnego krzemu. W małym tygielku matowym sporządź mieszaninę o składzie:

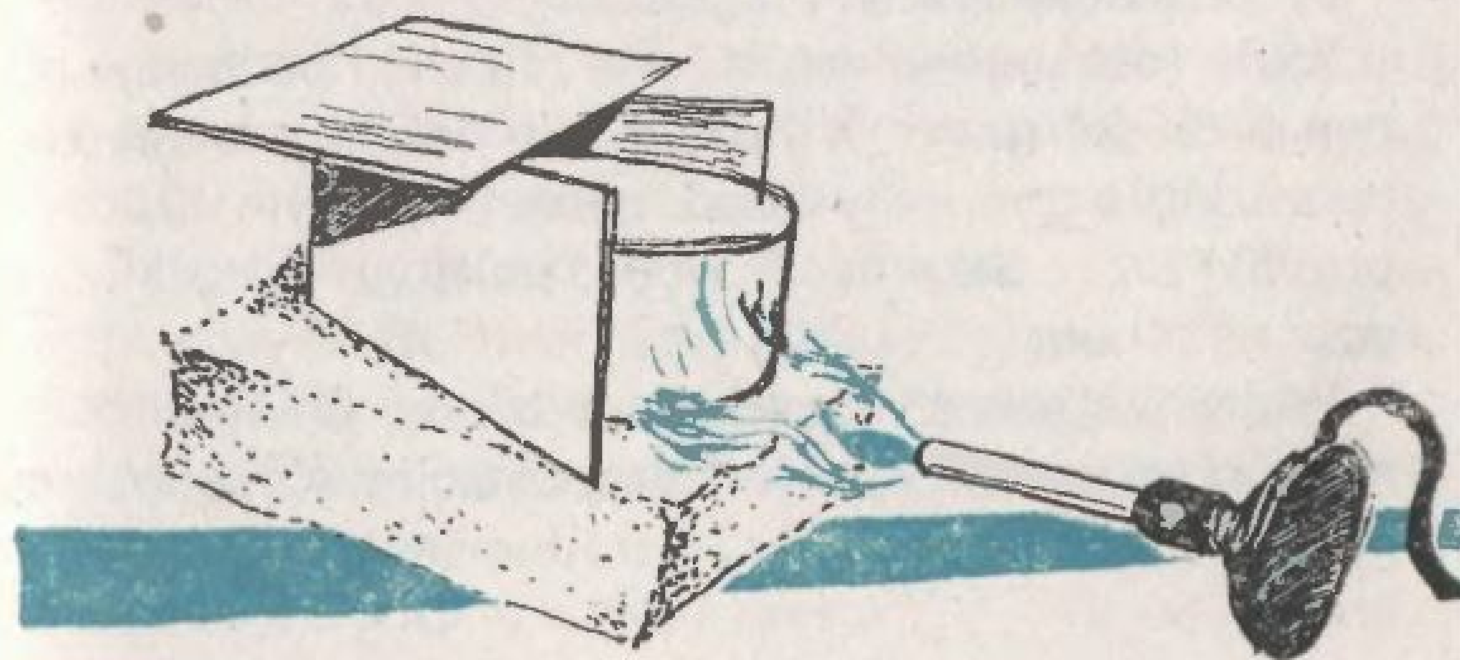
9 g drobnego przemytego i zupełnie suchego piasku kwarcowego,

7 g opiłek magnezowych,

3 g suchego tlenku magnezu MgO.

Po dokładnym wymieszaniu całości, tygielek zamknij pokrywką i ustaw na cegle szamotowej lub na grubej warstwie suchego piasku, tygielek zaś osłoń z trzech stron azbestem i ogrzewaj go z czwartego boku silnie palnikiem gazowym.

Pytasz po co ten azbest z trzech stron tygla?



Ustawienie w osłonie zmniejsza znacznie straty ciepl-ne, a tym samym umożliwia uzyskanie wyższej tempera-tury. Przez ogrzanie tygielka do czerwonego żaru, zapo-czątkujesz w nim samorzutnie już od tej chwili przebie-gającą reakcję. Jej przebieg zapisać możemy równa-niem:



$$SiO_2 + 2\,Mg \rightarrow Si + 2\,MgO.$$

A więc mamy tu do czynienia z redukcją dwutlenku krzemu metalicznym magnezem. Po prostu powinowa-ctwo tlenku do magnezu jest większe niż do krzemu i dlatego w odpowiednich warunkach następuje proces redukcji SiO_2. Tymi odpowiednimi warunkami jest ogrzanie mieszaniny. Raz zapoczątkowana reakcja reduk-cji przebiega dalej sama, przy czym wydzielają się bar-dzo duże ilości ciepła. Dlatego właśnie tygielek musi stać na cegle szamotowej lub na grubej warstwie piasku.

Gdy tygielek już ostygnie, wydobądź zeń produkty re-akcji, przenieś je do parowniczki i zalej ok. 20% kwasem siarkowym, w którym ulegnie rozpuszczeniu:

a) pozostały tlenek magnezu,

b) pozostałe resztki magnezu.

Zawartość parowniczki często mieszaj i pozostaw po-tem przez 24 godziny. Po upływie doby klarowny roz-twór zlej, a brunatny osad będący czystym krzemem przemyj przez dekantację wodą, po czym odsącz i wy-susz na bibule.

Widzę, że jesteś mocno zawiedziony, bowiem otrzy-many przez nas proszek jest bezpostaciowy, niepozorny, nieefektowny i doprawdy — trudno uwierzyć, iż jest to krzem.

Za pomocą cynku

Ba, a gdyby go tak przekrystalizować? — marzysz. Ale temperatura topnienia krzemu, 1420°C, raczej do tego nie zachęca.

A gdyby tak zastosować krystalizację z roztworu? Ot taką, jak np. siarczanu miedzi (II) z wody?

No cóż, można po prostu na gorąco sporządzić roztwór stężony, to po ochłodzeniu wydzielają się kryształy krzemu. Potrzebny będzie tylko rozpuszczalnik dla krzemu. Chociaż to brzmi nieprawdopodobnie, to jednak będzię nim ... stopiony cynk.

Przyznaję, że będzie to rozpuszczalnik zupełnie nietypowy, ale za to temperaturę krystalizacji obniżymy z 1420°C do 420°C.

Jeżeli propozycja taka Ci odpowiada, to — do dzieła.

Zważ posiadany krzem bezpostaciowy i na każdy jego gram odważ 5 g cynku. Odpowiednią porcję cynku wsyp do tygielka, przykryj pokrywką (ochrona przed utlenieniem) i ogrzej. Po stopieniu się cynku wsyp dokładnie wysuszony krzem i całość mieszaj stalowym prętem.

Gdy krzem rozpuści się już całkowicie w cynku, staraj się tygielek chłodzić możliwie jak najwolniej. Zabieg ten umożliwi tworzenie się większych kryształów krzemu.

Zimny już tygielek zanurz w małej zlewce z 10% kwasem solnym. Roztwór ten szybko rozpuści cynk, dzięki czemu na dnie tygielka zbiorą się kryształki krzemu.

Nie są to olbrzymy i do wyrobu tranzystorów się nie nadają, ale w porównaniu do krzemu bezpostaciowego, prezentują się już o wiele lepiej.

Preparat suszący

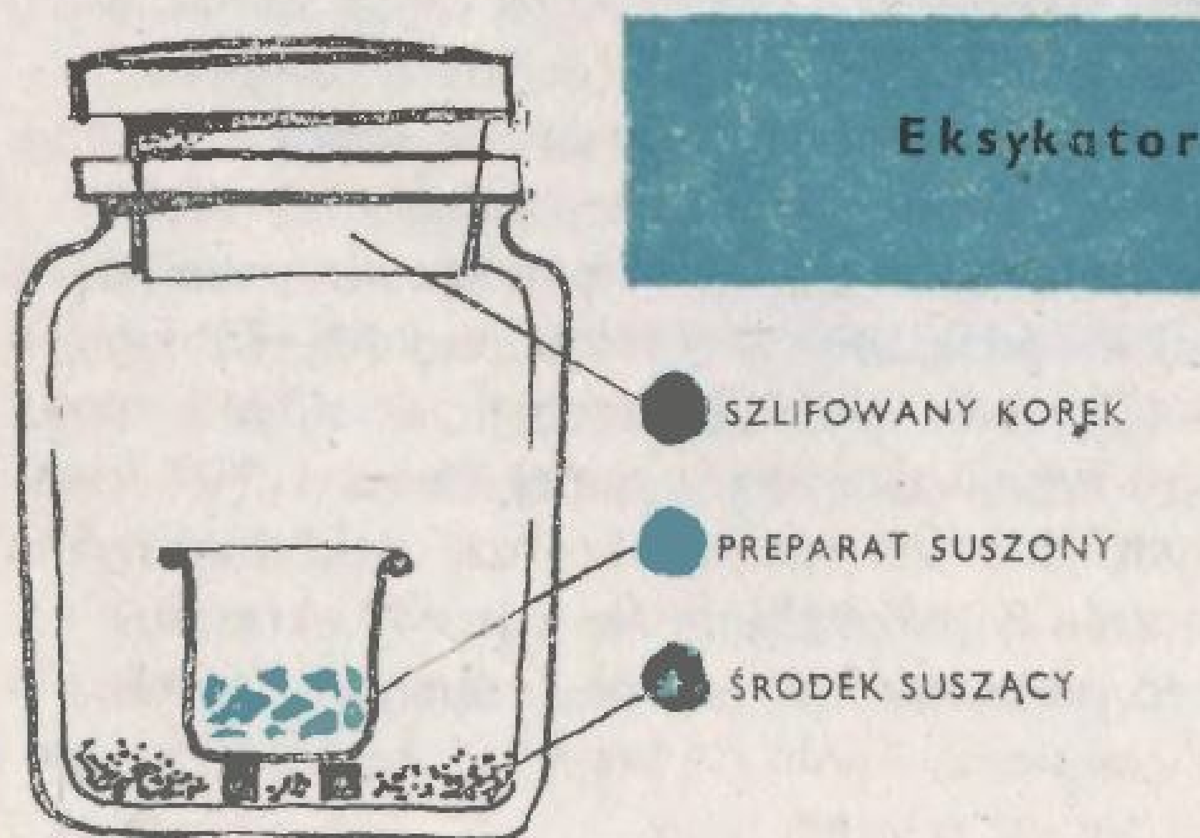
Często się zdarza, że musisz jakiś preparat wysuszyć bądź też uchronić od pochłaniania wilgoci atmosferycznej. W takim przypadku preparat umieszcza się w tzw. eksykatorze, to jest dużym, szczelnie na szlif zamykanym naczyniu szklanym, na którego dnie znajduje się środek suszący.

Środkiem takim, bardzo silnie pochłaniającym wilgoć atmosferyczną, jest zazwyczaj bezwodny ***chlorek wapnia*** $CaCl_2$ lub ***uwodniona krzemionka***



$$SiO_2 \cdot nH_2O.$$

Preparat ten jest co prawda droższy od chlorku wapniowego, ale za to przewyższa go pod jednym i to bardzo istotnym względem. Otóż stopień nasycenia chlorku wapnia wodą jest dla oka niewidoczny. Po prostu po-



czątkowo pochłania on wilgoć bardzo energicznie, potem zaś pochłanianie staje się bardzo słabe, aż wreszcie nasz chlorek wapniowy poczyna się topić, jak to mówimy, we własnym sosie. A więc zupełnie nie wiemy kiedy stracił on już swą największą aktywność.

Natomiast odpowiednio spreparowana uwodniona krzemionka swą barwą sygnalizuje, jaki jest jej stan nasycenia wilgocią. Co ważniejsze, krzemionkę nasyconą już wilgocią możesz zregenerować i ponownie użyć do suszenia. Sądzę więc, że warto będzie związek taki otrzymać.

Surowcami niezbędnymi do otrzymania uwodnionej krzemionki, zwanej też żelem krzemionkowym, będzie tanie i dostępne szkło wodne oraz kwas siarkowy.

Przy okazji przypominam, że szkło wodne jest to ***krzemian sodu*** Na_2SiO_3, otrzymany przez stopnienie ***piasku kwarcowego*** — SiO_2 ***z wodorotlenkiem sodu*** $NaOH$, bądź ***węglanem sodu*** Na_2CO_3.

Przygotuj dwa roztwory:

a) 25 cm^3 szkła wodnego + 25 cm^3 wody,

b) 33 cm^3 35% roztworu H_2SO_4.

Oba zupełnie zimne roztwory wlej dosyć szybko i równocześnie do większego naczynia procelanowego lub emaliowanego. Podczas zlewania do wspólnego naczynia roztworów, z braku trzeciej ręki, poprosić musisz kogoś o pomoc, aby zlewany roztwór cały czas energicznie mieszać szklaną bagietką. Pamiętaj też, żeby zlewanie obu roztworów zakończyć równocześnie. Musisz dokładnie tak postępować, w przeciwnym razie nie otrzymasz pożądanego preparatu.

Teraz do mieszaniny dodaj 1—2 cm³ 10% chlorku lub azotanu kobaltu. Całość starannie wymieszaj i postaw w spokoju na 3—4 godziny.

W tym czasie w naczyniu utworzy się ścięta galareta. Galaretę tworzy koloidalny żel krzemionkowy. Żel w celu rozdrobnienia przeciśnij przez sito nylonowe o dużych oczkach, zbierz w dużym naczyniu i zalej wodą. Po pół godzinie wodę zlej, nalej następną, całość mieszaj i znowu odstaw. Przemywanie takie, które ma za zadanie usunięcie siarczanu sodu oraz resztek kwasu siarkowego, powtórz co najmniej 10 razy.

Po ostatecznym odsączeniu wody produkt rozgnieć ręką, aż do uzyskania półpłynnej masy, po czym susz ją w temperaturze ok. 110°C.

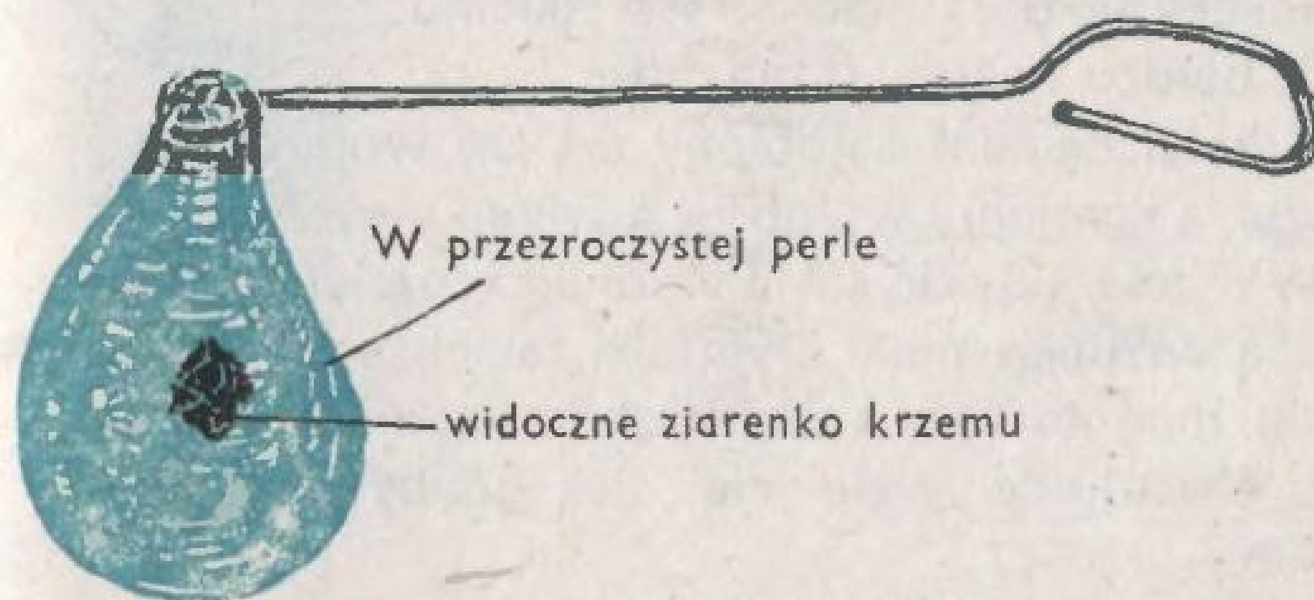
Uwaga: *Żelu krzemionkowego nie należy suszyć zbyt szybko, ponieważ rozpadnie się wówczas na proszek.* Temperaturę suszenia rozdrobnionej masy musisz podwyższać bardzo powoli. Wysuszony żel krzemionkowy ma barwę błękitną.

W miarę pochłaniania wilgoci z powietrza bryłki Twego preparatu stawać się będą coraz bledsze, aż wreszcie poczną różowieć. Pojawienie się różowego zabarwienia żelu jest sygnałem, iż stracił on już swą największą aktywność i należy go zregenerować. Ten tak szumnie określony zabieg polega po prostu na wysuszeniu przez 2—3 godziny żelu w temperaturze ok. 110°C. W miarę tracenia wilgoci znikać będzie barwa różowa, aż wreszcie wszystkie bryłki staną się ponownie błękitne.

Szkielet krzemowy

Istnieje szybka i prosta metoda wykrywania SiO_2 w krzemianach, zwana właśnie szkieletem krzemowym.

Na końcu stalowego drucika zagnij małe uszko. Po rozgrzaniu uszka w płomieniu palnika do czerwoności, nabierz nim bryłkę ***fosforanu sodu*** NaH_2PO_4, po czym sól tę stop w płomieniu palnika na szklistą perełkę. Ta przezroczysta, szklista perełka składa się z metafosforanu sodowego (o powstawaniu tego związku mówiliśmy obszerniej w rozdziale poświęconym fosforowi). Gorącą, szklistą perełką fosforanową dotknij małego ziarenka minerału, w którym pragniesz stwierdzić obecność krzemianów, po czym perełkę wraz z odrobiną minerału ponownie silnie ogrzewaj.



W przypadku obecności krzemianów, po ostygnięciu przezroczystej perełki zauważysz zachowany w niej dokładnie kształt bryłki. Reakcja ta, którą dają tylko preparaty zawierające krzemiany, polega na rozkładzie krzemianów pod wpływem stopionego fosforanu sodu. W

wyniku tej reakcji wydzielający się SiO_2 zachowuje wiernie pierwotne kształty krzemianu, z którego powstał.

Stąd też właśnie pochodzi i nazwa — metoda szkieletu krzemowego.

Szkło wodne w naszym laboratorium

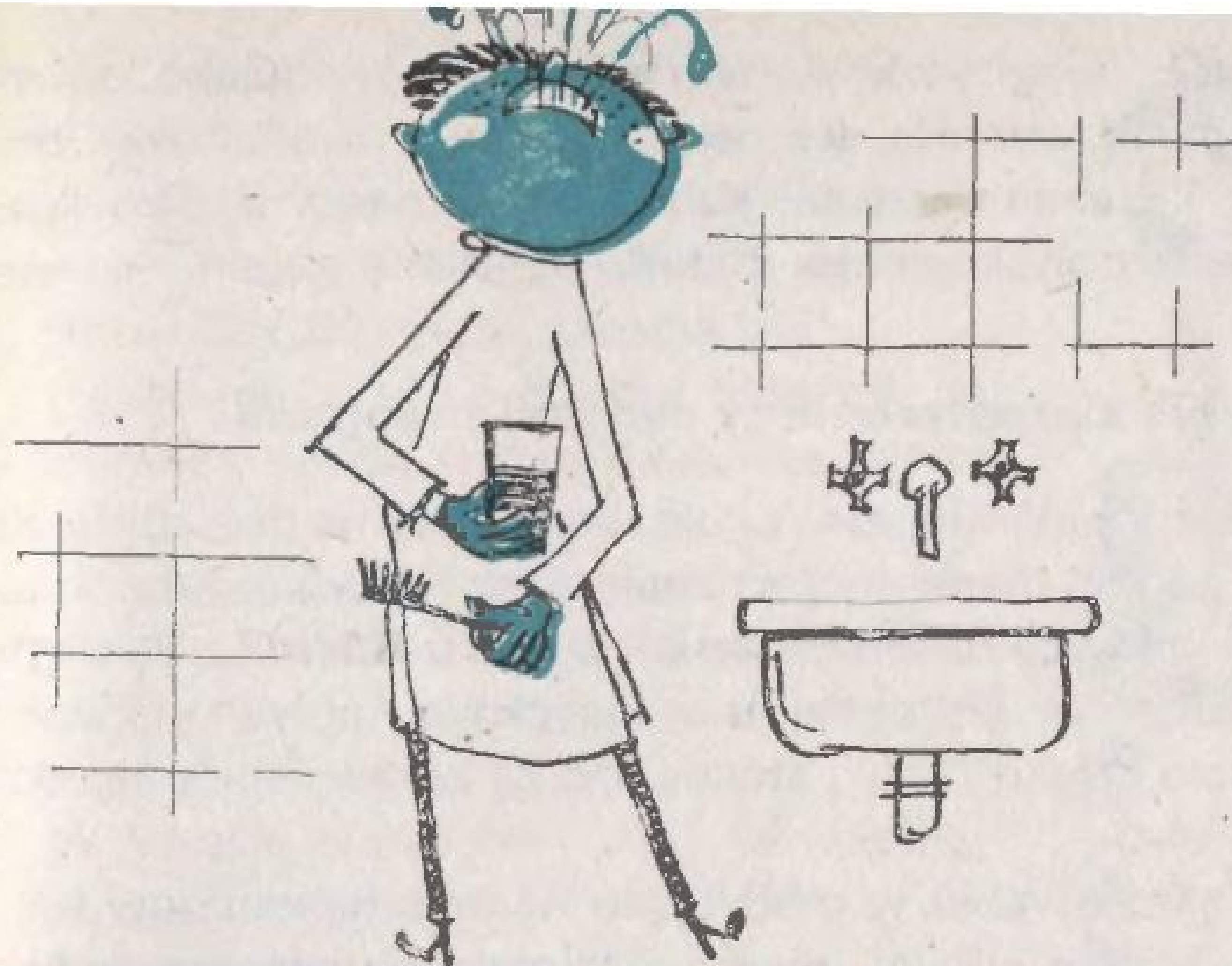
Na zakończenie pragnę Ci jeszcze podać kilka wskazówek dotyczących wykorzystania szkła wodnego.

Otóż ten wodny roztwór krzemianu sodu nadaje się doskonale do impregnacji przeciwogniowej tektury, drewna, płyt pilśniowych. Dalej szkło wodne jest podstawą wielu chemicznie odpornych kitów.

I tak bardzo drobno mielona kreda zarobiona szkłem wodnym na ciastowatą masę, daje szybko schnący kit nadający się doskonale do wszelkich uszczelnień. Kit ten daje bardzo twardą, jasną masę.

Z kolei cement zarobiony szkłem wodnym służy do łączenia kamieni i wyrobów kamionkowych.

Wreszcie, gdy do szkła wodnego rozcieńczonego 1 : 1 wodą wrzucisz małe kryształki takich soli, jak wapnia, niklu, magnezu czy kobaltu, zapoczątkujesz piękne, bardzo efektowne „rośnięcie", jak gdyby fantastycznych roślin.



Mn MANGAN

Gęstość	Manganium
7,2 g/cm³	

Temp. topnienia: 1260°C; 1533 K

Temp. wrzenia: 1900°C; 2173 K

Wartościowość: od II do VII

Mangan odkryty został przez chemika szwedzkiego Gahna w roku 1774. Uczony ten ogrzewał mieszaninę naturalnego ***braunsztynu***, czyli ***tlenku manganu (IV)***

MnO_2, ze sproszkowanym węglem i olejem jako lepiszczem. W wysokiej temperaturze węgiel zredukował tlenek i Gahan otrzymał kuleczkę twardego, bardzo kruchego, połyskującego metalu. Był nim mangan.

Twoje zaopatrzenie w związki manganu

Najpopularniejszym i przeto łatwym do zdobycia związkiem manganu jest znajdujący się w każdej domowej apteczce ***nadmanganian potasu*** ***$KMnO_4$***. Te ciemnofioletowe kryształki o metalicznym połysku, zwane często krótko „kali", stosowane są powszechnie do dezynfekcji.

Zastosowanie w medycynie nadmanganian zawdzięcza bardzo silnym właściwościom utleniającym, a tym samym i bakteriobójczym.

Drugi z kolei ważny związek manganu, a mianowicie ***siarczan manganu (II)*** ***$MnSO_4$***, przy odrobinie zaradności możesz z powodzeniem otrzymać sam. Surowcem będą stare, zużyte już bateryjki, suche ogniwa. Kubeczki z blachy cynkowej musisz rozciąć i z ich środka wydo-



być woreczki z tkwiącą w nich elektrodą węglową. Woreczki te napełnione są mieszaniną, w skład której między innymi wchodzi ***tlenek manganu (IV)*** $\boldsymbol{MnO_2}$***, chloran amonu*** $\boldsymbol{NH_4Cl}$*,* grafit, skrobia itd.



Najistotniejszy dla Ciebie składnik tej mieszaniny MnO_2 jest to nierozpuszczalny w wodzie czarny proszek. Po rozebraniu 3—4 woreczków, ich zawartość przenieś do większej zlewki i zalej 10% kwasem siarkowym, po czym całość ogrzewaj i mieszaj przez 10—15 minut.

W kwasie siarkowym ulegnie rozpuszczeniu interesujący Cię związek MnO_2, dając ***siarczan manganu (II):***



$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,MnSO_4\; 2\,H_2O + O_2\uparrow$$

Ale na tym jeszcze nie koniec. Przecież w roztworze zawierającym siarczan manganu (II) znajduje się również cała masa zanieczyszczeń takich, jak chlorek amonu, nadmiar kwasu siarkowego, grafit, organiczne koloidy itd. Dlatego też po oziębieniu brudny roztwór przesącz, aby go uwolnić od nierozpuszczalnych domieszek.

Do roztworu tego wpuść kilka kropel fenoloftaleiny, po czym dodaj małymi porcjami 10—15% roztwór wodorotlenku sodu lub potasu. Jeżeli nie posiadasz fenoloftaleiny, możesz zastąpić ją papierkiem lakmusowym. Chodzi mianowicie o to, aby po dodaniu porcji wodorotlenku i wymieszaniu całości kontrolować odczyn roztworu. O uzyskaniu już alkalicznego odczynu roztworu

poinformuje Cię trwała, różowa barwa fenoloftaleiny lub barwa niebieska papierka lakmusowego.

Podczas dodawania wodorotlenku zauważysz wytrącanie się białawego, galaretowatego osadu. Osad ten jednak po chwili niknie. Dzieje się tak dopóki odczyn roztworu jest jeszcze kwaśny.

Otóż pod wpływem działania wodorotlenku sodu na siarczan manganu (II) wytrąca się koloidalny osad ***wodorotlenku manganu (II):***



$$MnSO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + \boldsymbol{Mn(OH)_2} \downarrow,$$

ponieważ jednak początkowo w roztworze znajduje się jeszcze nadmiar kwasu siarkowego, wytrącony wodorotlenek ulega natychmiast rozpuszczeniu. Dopiero gdy już zobojętnisz cały nadmiar kwasu siarkowego, wytrąci się w sposób trwały osad $Mn(OH)_2$.

Tak więc zbliżamy się już do mety, bo ze skomplikowanej mieszaniny związków obecnych w roztworze, strąciłeś tylko wodorotlenek manganu (II).

Wystarczy przeto osad ten odsączyć, przemyć wodą, rozpuścić w rozcieńczonym kwasie siarkowym i już otrzymasz dostatecznie dla naszych celów czysty ***siarczan manganu (II) $MnSO_4$***.

Przy rozpuszczaniu wodorotlenku pamiętaj tylko, aby unikać nadmiaru kwasu siarkowego. Po zatężeniu z roztworu wydzielają się różowe kryształki ***siarczanu manganawego $MnSO_4 \cdot 7H_2O$.***

Radzę, wykonaj większą porcję siarczanu manganu (II) gdyż jest to związek wyjściowy do wielu doświadczeń oraz syntez innych pochodnych manganu.

Mineralny kameleon

O zwierzątku zwanym kameleonem, które zmienia swą barwę na pewno słyszałeś, ja proponuję Ci poznanie kameleona nieorganicznego. Po prostu postaramy się wspólnie pozmieniać barwy związków manganu.

Umyślnie użyłem tu słowa ,,pozmieniać", a nie ,,zmienić", bo nasz mineralny kameleon może się przeistaczać wielokrotnie.

Na pokrywce tygielka stop maleńki kryształek $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ albo ziarnko braunsztynu lub wreszcie maleńki kryształek $KMnO_4$ ze szczyptą mieszaniny Na_2CO_3 i KNO_3. Za każdym razem otrzymasz zielony stop Na_2MnO_4 (lub K_2MnO_4). Stop rozpuść w tygielku porcelanowym i zadaj po kropli kwasem octowym aż do odczynu kwaśnego: roztwór staje się malinowy.

A teraz kilka kryształków $KMnO_4$ wsyp do suchej probówki i wypraż, póki nie pójdą w górę dymy MnO_2. Teraz zawartość ostudź i zalej niewielką ilością wody. Dodaj 2—3 cm^3 rozcieńczonego NaOH i przez jakiś czas gotuj. Zauważysz, że roztwór zielenieje. Część tego roztworu odlej do drugiej probówki i po kropli zakwaś rozcieńczonym H_2SO_4 ostrożnie, dopóki nie sczernieje.

Po zalkalizowaniu i zagotowaniu preparat znowu zielenieje.

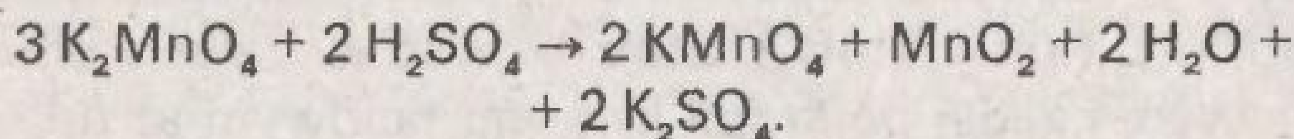
Nadeszła jednak pora, aby wyjaśnić, na czym polegały te zmiany barwy związków manganu, bo jeszcze ktoś gotów jest pomyśleć, że mamy tu do czynienia z jakimś organicznym wskaźnikiem typu fenoloftaleiny czy też lakmusu.

Jak przeczytałeś z wizytówki tego pierwiastka, mangan może mieć wartościowość od II do VII.

Przedstawicielem manganu sześciowartościowego są manganiany o anionach MnO_4^{2-} o barwie zielonej.

Natomiast w nadmanganianach z jonami MnO_4^- mangan występuje już jako siedmiowartościowy. Aniony te mają dla rozmaitości **barwę fioletową.**

Manganiany przechodzą łatwo w nadmanganiany i odwrotnie — nadmanganiany w manganiany. Mianowicie, w roztworach kwaśnych manganiany (zielone) ulegają redukcji do MnO_2, a jednocześnie utlenianiu na malinowe nadmanganiany:



$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,H_2O + 2\,K_2SO_4.$$

Przez zalkalizowanie tego roztworu reakcja się odwraca, tj. powstają zielone manganiany — K_2MnO_4, a znika MnO_2 i malinowy nadmanganian $KMnO_4$:



$$2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KOH \rightarrow 3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O.$$

Słuchamy i oglądamy utlenianie

Przeprowadzając różne reakcje redukcji utleniania zazwyczaj dopiero z napisanego na papierze równania wnioskujemy o tym, co zaszło w probówce.

Dym, płomień i iskry towarzyszące spalaniu się ciał stałych są dla nas namacalnym dowodem reakcji utleniania. Znacznie natomiast trudniej jest o takie słucho-

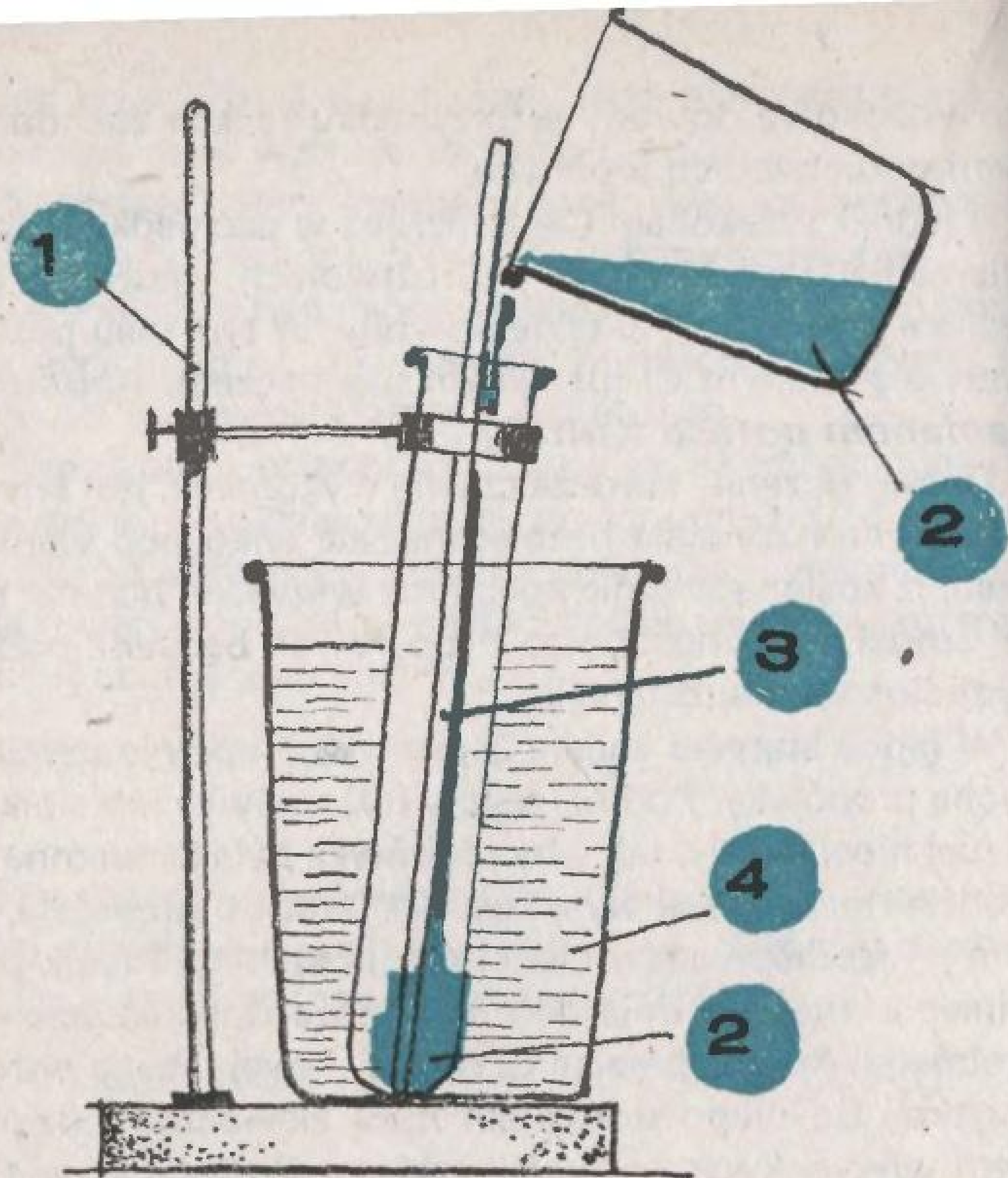
wo-wzrokowe dowody w przypadku reakcji zachodzących w roztworach wodnych.

A jednak przekonam Cię zaraz, że i w przypadku reakcji utleniania zachodzących w roztworach, możemy też czasem postarać się o takie dowody. W tym celu posłużymy się znanym Ci już silnym utleniaczem, ***nadmanganianem potasu*** $KMnO_4$.

Doświadczenie, które za chwilę wykonamy, jest łatwe, efektowne i zupełnie bezpieczne, ale tylko pod warunkiem, iż zostaną wiernie spełnione wszystkie podane niżej środki ostrożności oraz iż operować będziesz podanymi ilościami substancji.

W łapce statywu zamocuj pionowo zupełnie czystą i suchą probówkę. Pod nią ustaw dużą zlewkę lub słoik, a w niej nieco wody, tak, aby probówka była zanurzona w wodzie do 2/3 swej wysokości. A teraz do probówki, w sam jej środek, wstaw cienki pręcik szklany. Pręcik powinien stanąć na dnie, lecz nie może dotykać ścianek probówki. Koniec pręcika trzymaj w lewej ręce, a prawą przytknij do niego dziobkiem małą zleweczkę i dziobkiem wlewaj kwas na pręcik szklany. Postępując w ten sposób możesz cały kwas wlać na dno probówki, nie zwilżywszy jednocześnie ścianek. Ten właśnie *warunek, aby ścianki były suche, jest niezbędny* do udania się doświadczenia.

Teraz do zwężonej na jednym końcu rurki szklanej lub zwykłej pipety nabierz 10 cm^3 denaturatu. Wylot pipety lub rurki wprowadź do probówki i trzymając go tuż nad powierzchnią kwasu bardzo powoli wpuść denaturat. Jeżeli zabieg ten wykonasz powoli i starannie, wówczas



1 STATYW

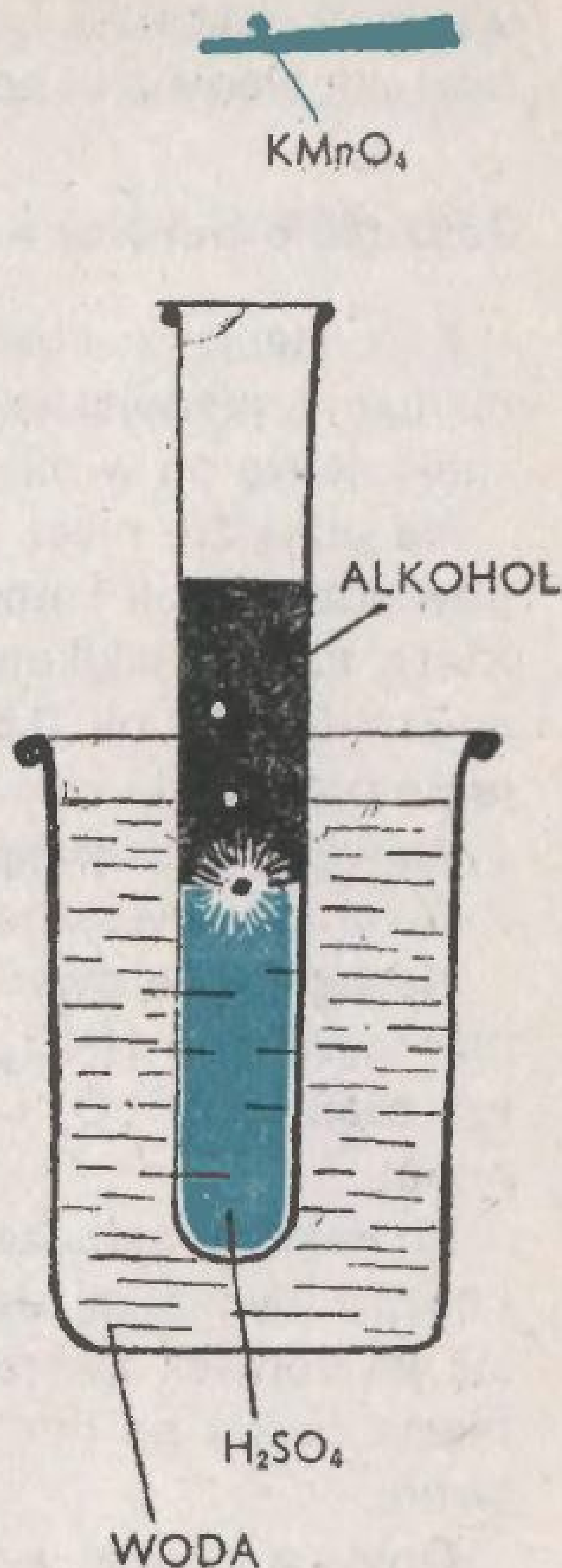
2 H_2SO_4

3 PRĘCIK SZKLANY

4 WODA

w probówce otrzymasz dwie wyraźne warstwy cieczy. Stan ten jest trwały dzięki bardzo dużej różnicy mas właściwych kwasu siarkowego i denaturatu.

A teraz do probówki wrzuć jeden, powtarzam wyraźnie — *tylko jeden kryształek* ***nadmanganianu potasu $KMnO_4$***. Kryształek zatrzymuje się na granicy roztworów i natychmiast zaczynają się dziwy. Zauważysz więc pojawienie się iskierek, którym towarzyszyć będą lekkie trzaski. Są więc już efekty wzrokowe i słuchowe. Barwa powierzchni roztworu staje się brunatna, a miejscami kwas zabarwia się na zielono. Pojawienie się iskierek i trzasków trwać będzie około 10 minut. Gdy zjawisko już ustanie, możesz wrzucić jeszcze jeden kryształek nadmanganianu.



Zjawisko, które obserwowałeś polega na bardzo gwałtownym utlenianiu alkoholu tlenem. Pod wpływem działania kwasu siarkowego na $KMnO_4$, wydziela się tlen energicznie reagujący z alkoholem. Tej właśnie reakcji towarzyszą iskierki oraz słabe trzaski. Za każdym razem, gdy pojawi się iskierka, na powierzchnię

wypływa pęcherzyk gazu. Jest to CO_2 powstający w wyniku utleniania alkoholu.

Jeszcze o barwach

Korzystając z charakterystycznych barw związków manganu, pierwiastek ten możesz wykrywać nawet, gdy znajduje się on w minimalnych ilościach.

Na przykład, masz jakąś mieszaninę lub opiłki stopu, powiedzmy stali i podejrzewasz, iż znajduje się w niej MnO_2 czy też jakikolwiek inny związek manganu. Bierzesz wówczas ok. 0,5 g badanej mieszaniny, wsypujesz ją do probówki i zalewasz 1 cm^3 10% H_2SO_4. Probówkę ogrzewasz wstrząsając, po czym pobierasz 3—4 krople roztworu i wlewasz je do tygielka lub małej zlewki.

Następnie do owych 3—4 kropelek roztworu dodaj 2 cm^3 stężonego HNO_3, dosyp szczyptę czerwonej *minii* lub czarnego PbO_2 i całość ostrożnie gotuj przez parę minut.

Po lekkim ostudzeniu dolej jeszcze 10 cm^3 wody i całość wymieszaj. Jeżeli w pobranej próbce znajdował się jakikolwiek związek manganu, wówczas po opadnięciu osądu na dno stwierdzisz malinową barwę roztworu.

Opisana reakcja jest tak czuła, iż wywołać ją mogą nawet śladowe domieszki manganu zawartego czasem w PbO_2. Dlatego też przed przystąpieniem do wykrywania manganu w nieznanej próbce musisz przygotować PbO_2 z HNO_3, rozcieńczyć wodą i sprawdzić, czy malinowa barwa nie zasygnalizuje obecności śladów man-

ganu w samym PbO_2. Oczywiście dopiero po negatywnym wyniku próby możesz przystąpić do poszukiwania manganu w nieznanej próbce.

Radzę Ci również wykonać parę perełek boraksowych i zabarwić je związkami manganu.

O tym, jak należy sporządzać perłę boraksową, mówiliśmy obszernie w rozdziale poświęconym borowi.



MAGNEZ **Mg**

Magnesium

Gęstość: 1,74 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
651°C; 924 K	1110°C; 1383 K

Wartościowość: II

Magnez został odkryty w 1807 roku przez słynnego uczonego angielskiego, H. Davy'ego.

Oj, to dopiero były wymarzone czasy dla chemików.

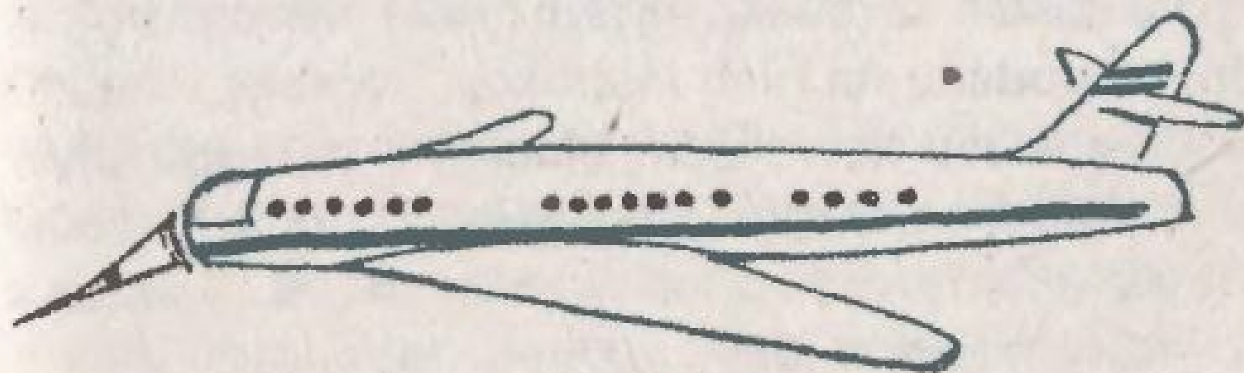
Dziś liczne zespoły złożone z najtęższych fizyków, chemików i elektroników pracują całymi latami, aby wydzielić i zbadać nowy kolejny pierwiastek. Tymczasem na początku wieku XIX, sam Davy w latach 1807—1808 odkrywa i bada aż 6 nowych pierwiastków. Wśród nich znajdował się właśnie magnez i jego trzej najbliżsi sąsiedzi z grupy II układu Mendelejewa — wapń, stront i bar.

* * *

Już w temperaturze ponad 400°C magnez zapala się w powietrzu samorzutnie i płonie oślepiająco jasnym płomieniem. Zwykła, najzwyklejsza woda reaguje chemicznie z magnezem wydzielając wodór.

A wielka szkoda, że pierwiastek ten jest tak nietrwały. Przecież jest to metal niesłychanie lekki, bo lżejszy jeszcze o 30% od aluminium. Dlatego też magnez znajduje ogromne zastosowanie w wyrobie bardzo lekkich stopów zwanych elektronami. Stopy te używane są w konstrukcjach lotniczych oraz wszędzie tam, gdzie zależy szczególnie na obniżeniu masy.

Przy okazji samej nazwy pierwiastka warto przypomnieć, iż metal magnez opiłek żelaznych nie przyciąga, gdyż nie posiada własności ferromagnetycznych. Poza



więc zbieżnością samej nazwy, która niejednokrotnie bywa źródłem zabawnych nieporozumień, metal magnez, jak też i jego stopy, nie wnoszą żadnych pretensji do jakichkolwiek właściwości magnetycznych.

Oślepiający blask

Aby lepiej poznać właściwości magnezu i jego związków, bardzo przydałaby się nam jego próbka.

Pozornie sprawa przedstawia się wręcz beznadziejnie. Kupienie bowiem kawałeczka metalicznego magnezu raczej nie wchodzi w ogóle w rachubę. Ale nie bylibyśmy „rasowymi" chemikami, gdybyśmy i tej trudności nie potrafili razem zwalczyć.

Radzę więc, wybierz się na miasto i odwiedź sklepy z artykułami fotograficznymi. Na zaawansowanych fotografów, a co najważniejsze, na zasobnych finansowo, czekają tam lampy błyskowe. Skromniejszym już urządzeniem służącym do oświetlenia błyskowego, są specjalne, przeznaczone do jednorazowego użycia żarówki. Z kolei jeszcze tańszym środkiem, ale wycofanym już z handlu, są małe torebeczki tzw. magnezji fotograficznej.

Kup parę takich torebek, na szczęście nie są drogie.

Zgodnie z podaną na nich instrukcją, torebkę taką zawieś na drucie nad kawałkiem blachy, sklejki lub płyty pilśniowej. *Pamiętaj też, iż w odległości 2 m od torebki nie może się znajdować żadna firanka, obrus, wieszak z odzieżą, słowem żadne łatwo palne przedmioty.*

Teraz włóż ciemne okulary, zapal lont i szybko odsunąwszy się możliwie daleko, obserwuj torebkę.

Gdy ogień pełznący po loncie dojdzie do torebki, buchnie oślepiająco jasny płomień. Przez dobrą chwilę nie widzisz nic, bowiem przed oczyma wciąż jeszcze tańczą Ci czerwone plamy. Gdy to minie, zauważysz, iż w powietrzu unosi się biały dym. **Toteż pomieszczenie musisz bezzwłocznie przewietrzyć.**

Teraz następną torebkę magnezji fotograficznej otwórz i jej zawartość wsyp do zlewki. Jeden bystry rzut oka i już wiesz, że mamy tu do czynienia z jakąś mieszaniną. Wyraźnie bowiem widać połyskujące ziarenka zmieszane z szarobiałym proszkiem. Te srebrzysto połyskujące ziarenka to metaliczny magnez. Natomiast biały proszek stanowi mieszaninę środków utleniających oraz barwiących płomień.

Do zlewki z magnezją fotograficzną wlej ok. 100 cm^3 zimnej wody, całość energicznie wymieszaj i przesącz. Na bibule sączka zgromadzą Ci się tylko metaliczne błyszczące ziarenka. Natomiast w roztworze pozostanie rozpuszczony biały proszek.

Po wysuszeniu (nie ogrzewaj), odrobinę błyszczących ziarenek umieść na cegle. Na końcu 50 cm długości patyka przymocuj maleńki tamponik waty. Nasyć go lekko denaturatem, zapal i przyłóż do błyszczących ziarenek na cegle.

Najprawdopodobniej spotka Cię niespodzianka, bowiem ziarnka metalicznego magnezu bądź nie zapalą się w ogóle, bądź też zapalą się, ale bardzo trudno. Taki wynik będzie zaskakujący, bo z poprzedniego doświad-

czenia wiemy, jak energicznie i szybko spaliła się pierwsza torebka magnezji. Ba, ale nie zapominaj o pozostałym w roztworze utleniaczu. Właśnie dzięki jego pomocy pył magnezowy zapala się łatwo i spala momentalnie, dając tylko jeden, ale za to potężny błysk.

Innym źródłem małych ilości magnezu są wspomniane już żarówki jednorazowego użycia (oczywiście nowe) zawierają one zwitek folii magnezowej.

Biały proszek

Jak już sam zdążyłeś zaobserwować, pomieszczenie, w którym spalona została torebka magnezji fotograficznej, wypełnia się natychmiast białym dymem. Tworzą go rozpylone w powietrzu maleńkie, a przy tym nadzwyczaj lekkie cząsteczki ***tlenku magnezu MgO***. Po długim czasie tlenek ten opadłby powolutku, pokrywając wszystko warstewką subtelnego proszku.

Zresztą ten sam proszek, tlenek magnezu znajduje zastosowanie w medycynie, można go więc nabyć w aptece pod nazwą magnezja alba (magnezja biała). Właśnie ten związek potrzebny Ci będzie do wykonania ciekawego doświadczenia z tzw. ksylolitem.

Jeśli nie dostaniesz tlenku magnezowego w gotowej postaci, to nie załamuj rąk. Na szczęście związki magnezu są bogato reprezentowane w aptekach. Przypuszczam więc, że nie sprawi Ci większego kłopotu nabycie 50—100 g innego popularnego i taniego lekarstwa, jakim jest tzw. sól gorzka. Preparat ten od bardzo dawna

stosowany z powodzeniem przy niedomaganiach żołądkowych, jest najzwyklejszym ***siarczanem magnezu $MgSO_4$***.

W większej zlewce rozpuść 3 łyżki stołowe $MgSO_4$ w 50—60 cm^3 wody, którą lekko podgrzej. Gdy całość się rozpuści, do roztworu dodaj powoli, stale mieszając, roztwór wodny ***wodorotlenku sodu NaOH***. W miarę dodawania wodorotlenku sodowego, wytrącać się pocznie biały, galaretowaty osad — ***wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$***. Gdy już dodawanie wodorotlenku sodowego nie będzie powodować dalszego wytrącania się, osad przelej na duży sączek z bibuły, umieszczony na lejku szklanym i zaczekaj aż roztwór odcieknie. Teraz zebrany osad przemyj parokrotnie gorącą wodą. Gdy już podeschnie, część osadu umieść w parowniczce, część zaś przenieś do zlewki. Parowniczkę ustaw na siatce azbestowej i z początku powoli, a następnie coraz silniej ją ogrzewaj.

Po około godzinie ogrzewania otrzymasz prawie czysty biały proszek ***tlenek magnezu MgO***. Związek ten powstał w wyniku termicznego rozkładu wodorotlenku magnezowego.

Z kolei potrzebny Ci jeszcze będzie roztwór chlorku magnezowego. Otrzymanie tego związku też nie będzie problemem. Wystarczy odłożoną do zlewki część wodorotlenku magnezu zalać niewielką ilością stężonego kwasu solnego.

W myśl reakcji:



$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$

otrzymasz wodny roztwór chlorku magnezu. Ponieważ

zależy nam na roztworze stężonym, dlatego też zaznaczyłem, abyś do rozpuszczania $Mg(OH)_2$ użył stężonego HCl. Jeżeli takiego kwasu nie posiadasz, to po rozpuszczeniu wodorotlenku, otrzymany roztwór przelej do parowniczki i zagęszczaj go ogrzewając.

Robimy ksylolit

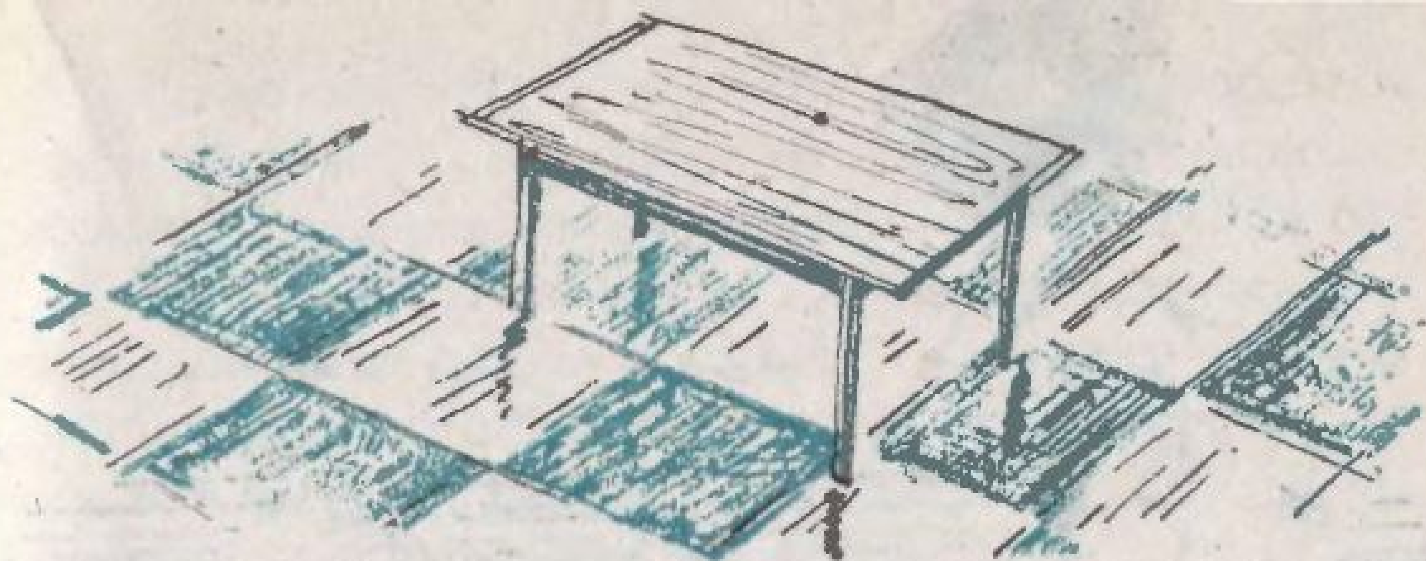
Odważ 10 g suchych trocin drzewnych wolnych od większych kawałków i piasku.

Do trocin dodaj 10 g suchego wyprażonego tlenku magnezu MgO. Teraz możesz ewentualnie dodać 0,5 g dowolnie wybranego pigmentu. Może to być pigment nieorganiczny, a więc np. minia czy żółcień kadmowa lub też pigment stosowany przy wyrobie klejowych farb używanych do odnawiania mieszkań.

Po dokładnym wymieszaniu na sucho, całość zarób na ciastowatą masę stężonym roztworem chlorku magnezowego. Z ciastowatej masy uformuj kostkę lub też napełnij nią płaskie pudełko po konserwach, poprzednio wysmarowane olejem.

Nakładanie i formowanie musisz wykonać szybko, bowiem masa niemal w oczach twardnieje. Po 24 godzinach otrzymasz bardzo twarde, lecz elastyczne niepalne ciało stałe — ksylolit.

Z ksylolitu wykonywane były dawniej całe podłogi lub pojedyncze płytki wykładzinowe. Natomiast w Twoim laboratorium ksylolit jest doskonałym tworzywem na wszelkiego rodzaju podstawki, podpórki, uchwyty, klocki czy formy.



Warto też zapamiętać, że sam tlenek magnezowy zarobiony chlorkiem magnezu daje cement, zwany od nazwiska odkrywcy cementem Sorela. Substancja ta po paru godzinach wiązania tworzy bardzo twarde, świetnie dające się obrabiać mechanicznie i polerować ciało stałe. Cement taki jest wymarzonym materiałem dla modelarzy i majsterkowiczów.

Śliski talk

Jednym z bardzo popularnych związków magnezu, z którym stykamy się na co dzień, jest talk. Z punktu widzenia chemicznego ten biały, „śliski" proszek jest zasadowym ***krzemianem magnezu*** o wzorze



$$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2.$$

Talk stanowi podstawowy składnik pudrów i zasypek. Stosowany jest w przemyśle papierniczym, w przemyśle gumowym (zapobiega sklejaniu się gumy) oraz wchodzi w skład materiałów izolacyjnych, kwasoodpornych i ogniotrwałych.



MIEDŹ	Cu

Cuprum

Gęstość
8,92 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
1083°C; 1356 K	2310°C; 2583 K

Wartościowość
I, II g/cm³

Kto i kiedy odkrył miedź, nie dowiemy się już pewno nigdy. Wiadomo natomiast, że metalem tym posługiwano się w Egipcie już około 5 tysięcy lat temu.

Wiadomo również, że w 1976 r. światowa produkcja miedzi wynosi ok. 8,5 milionów ton zaś nasz krajowy udział w tym jest skromny, gdyż wyraża się liczbą ok. 3,4%. Znacznie natomiast korzystniej przedstawia się sprawa zasobów rudy tego metalu. Tu możemy się zwać potentatami, gdyż odkryte na naszych ziemiach pokłady rudy miedzi stawiają nas zdecydowanie w światowej czołówce posiadaczy tego metalu.

Zaczynamy od siarczanu

Ponieważ ***siarczan miedzi (II)*** $CuSO_4$ jest chyba najpopularniejszym i najczęściej używanym związkiem miedzi, zaczniemy tym razem od otrzymania tego związku.

Nie zdążyłeś się jednak jeszcze zabrać do roboty, gdy oto już pojawiła się pierwsza niejasność. Ja napisałem krótko:



$$CuSO_4$$

a bardzo często spotykasz też wzór napisany w takiej postaci:



$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O.$$

No cóż, musisz się pogodzić z faktem, że nasz nowy znajomy występować może w różnych stanach uwodnienia, z czego będziesz zresztą korzystać w rozmaitych doświadczeniach.

Surowcem do otrzymania siarczanu miedziowego mogą być dowolne odpady drutu lub blaszek miedzianych, kwas siarkowy oraz kwas azotowy.

Dziwisz się, po co potrzebny jest kwas azotowy, skoro chcesz otrzymać siarczan miedziowy, a więc sól kwasu siarkowego. Otóż, mój drogi, musisz pamiętać, że w chemii nie zawsze można dążyć prosto do celu. Często niestety, aby do celu dobrnąć, trzeba korzystać z dróg okrężnych. Dlatego zatrzymamy się na chwilkę w tym miejscu i porozmawiamy o rozpuszczalności metali w kwasach.

W przypadku cynku i nawet rozcieńczonego kwasu siarkowego zachodzącą reakcję zapisać możesz tak:



$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow.$$

Natomiast w przypadku miedzi i nawet stężonego kwasu siarkowego, praktycznie biorąc żadna reakcja nie zajdzie. Dopiero silne ogrzanie stężonego kwasu siarkowego jest w stanie zapoczątkować reakcję, której przebieg będzie taki:



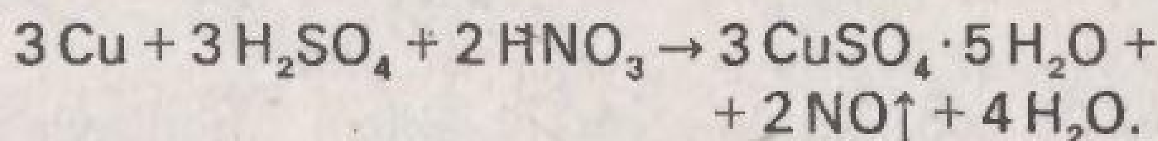
$$Cu + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow,$$

czyli widzisz, że wydziela się nie wodór, lecz bardzo dla zdrowia szkodliwy dwutlenek siarki SO_2. Na pytanie, dlaczego cynk powoduje wydzielanie z kwasu siarkowego wodoru, zaś miedź — nie, odpowiedzi musimy szukać w tzw. potencjałach standardowych metali. I tu widzimy, że metale takie jak cynk, glin, czy żelazo, odznaczające się standardowym potencjałem ujemnym, rozpuszczając się w kwasach wydzielają z nich wodór. A metale półszlachetne i szlachetne, a więc miedź, srebro, platyna, złoto mają normalny potencjał dodatni. One właśnie reagując z kwasami nie są w stanie wydzielić z

nich wodoru. I dlatego przy otrzymywaniu $CuSO_4$ musisz „jechać" drogą okrężną i korzystać z katalitycznego działania kwasu azotowego. Po prostu dodatek tego kwasu wybitnie ułatwia i przyspiesza rozpuszczanie się miedzi.

A więc do dzieła. 25 g pokrojonych kawałeczków miedzi wsyp do kolbki o pojemności 0,25 dm³ (250 cm³) zalej mieszaniną 4 g stężonego kwasu siarkowego i 15 cm³ wody. Następnie kolbę ogrzej prawie do wrzenia i powoli, małymi porcjami dodaj 6 cm³ 20% ***kwasu azotowego HNO_3***. Po dodaniu całej ilości kwasu, zawartość kolbki zagotuj. Rozpocznie się wówczas bardzo gwałtowna reakcja rozpuszczania, czemu towarzyszy wydzielanie się dużych ilości szkodliwych dla zdrowia brązowych tlenków azotu. Nie muszę Ci już chyba przypominać, że po przeprowadzeniu tego doświadczenia, **trzeba bardzo dokładnie wywietrzyć pokój.**

A oto wzór reakcji zachodzącej w kolbce:



$$3\,Cu + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,CuSO_4 \cdot 5\,H_2O + \\ + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O.$$

Gdy burzliwa reakcja już się zakończy, roztwór na gorąco przesącz i przelej do parowniczki. Teraz parowniczkę z cieczą ogrzewaj aż do pojawienia się białych, gryzących dymów. Zabieg ten ma na celu usunięcie znacznie lotniejszych związków azotu. Gdy więc pojawią się gryzące dymy ***dwutlenku siarki SO_2***, mamy już pewność, że z parowniczki ulotniły się całkowicie resztki związków kwasu azotowego. Następnie, ale dopiero po ostudzeniu, do parowniczki dodaj 15 cm³ wody gotującej, ca-

łość na gorąco przesącz i odstaw do krystalizacji. I tym razem nie zapomnij o wietrzeniu.

Następnego dnia, na dnie naczynia znajdziesz porcję niebieskich kryształków ***siarczanu miedzi (II)*** $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Po odsączeniu kryształków, roztwór trzeba nieco odparować i ponownie odstawić do krystalizacji.

Coś dla hodowców

Nie wiadomo dlaczego utarł się zwyczaj używania soli kamiennej, czyli ***chlorku sodu NaCl,*** do doświadczenia z kryształami. Ten niefortunny zwyczaj dający się uzasadnić chyba tylko dostępnością surowca, niepotrzebnie zraził już wiele pokoleń początkujących chemików. Po prostu tzw. wyhodowanie dużego, ładnego kryształu z NaCl jest trudne, kłopotliwe i bardzo długotrwałe. Toteż trudno jest zliczyć ilu siedmioklasistów w skali państwowej otrzymuje corocznie niedostateczne oceny z powodu niewywiązywania się z tego zadania.

O wiele wdzięczniejszym obiektem „hodowlanym" jest właśnie nasz znajomy — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Aby zdobyć niezbędne kwalifikacje „hodowlane" musisz po pierwsze zapoznać się z rozpuszczalnością $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ w wodzie, przy różnych temperaturach. A więc w 100 cm³ wody rozpuszcza się w zależności od temperatury następującą ilość gramów $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

Temp. [°C]	0	10	20	30	40	50	60	80	90
[g]	14,3	17,3	20,7	25	28,5	33,3	40	55	75,4



Z posiadanego $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ sporządź na gorąco stężony roztwór wodny, przesącz go, po czym odstaw, aby ostygł. Po ostygnięciu wydzielą się małe, ale za to czyste kryształy $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Należy je zebrać, odsączyć i wysuszyć.

Teraz odważ 22 g oczyszczonych już i suchych kryształów $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, po czym rozpuść je na gorąco w 100 cm^3 gorącej wody destylowanej. Ciecz przelej do suchej i czystej zlewki, po czym zakryj ją i odstaw do stygnięcia. Gdy ciecz w zlewce uzyska już temperaturę pokojową, zawieś w niej na nitce jeden mały, ale foremny kryształek $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. Zlewka musi być osłonięta górą od kurzu, ale nie wolno jej szczelnie zakrywać. Najlepiej przykryj ją kartką papieru.

W temperaturze pokojowej woda z roztworu będzie powoli parować, a tym samym pocznie rosnąć Twój kryształek. Gdyby na dnie lub bokach zlewki powstały inne kryształy, musisz je natychmiast usunąć. Tak prowadzona hodowla trwa 6—8 dni.

Uwodniony i bezwodny

Powróćmy jeszcze raz do porównania wzorów $CuSO_4$ i $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Przypatrz się uważnie kryształom tej soli. Odznaczają się one regularną budową i charakterystyczną niebieską barwą. A teraz kilka gramów siarczanu miedziowego sproszkuj i wysusz w temperaturze powyżej 150°C.

Otrzymasz biały i sypki proszek. Proszek ten wsyp do dwu probówek. Do jednej wlej odrobinę benzyny, do drugiej równie małą ilość denaturatu. Po silnym wymieszaniu biały uprzednio proszek w probówce napełnionej denaturatem stanie się niebieski. Natomiast benzyna nie wywoła zmiany barwy proszku.

Wynik analizy posiadanego białego proszku brzmiałby — $CuSO_4$. Pozornie nie ma w tym nic zaskakującego, gdyż przez cały czas była mowa o siarczanie miedzi (II).

Natomiast analiza proszku zniebieszczonego pod wpływem denaturatu, dałaby nam wzór



$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O.$$

Wysuszony w temperaturze ponad 150°C siarczan miedziowy traci tzw. wodę krystalizacyjną, przy czym z niebieskiego staje się biały. Wystarczą jednak ślady wilgoci atmosferycznej lub minimalna zawartość wody w jakimś płynie, aby siarczan miedziowy przyłączając do siebie wodę, przybrał ponownie barwę niebieską. W naszym przypadku właśnie woda zawarta w denaturacie wywołała zmianę barwy.

Korzystając z tej ciekawej właściwości siarczanu miedziowego, możesz go wykorzystywać do wykrywania wody w różnych organicznych rozpuszczalnikach, jak np. w alkoholu czy acetonie.

Monogram na ostrzu

Ostrze scyzoryka lub małego nożyka kuchennego oczyść do połysku kredą, po czym na ciepło powlecz je cienką warstwą wosku pszczelego.

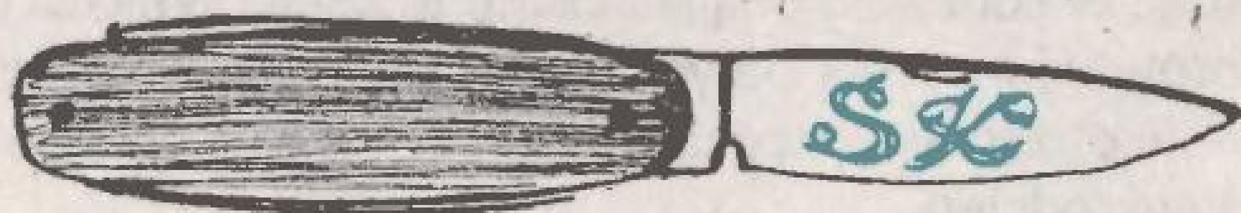
Gdy wosk już stwardnieje, szpilką lub igłą wyrzeźb w jego warstwie monogram lub jakikolwiek inny rysunek. Musi on być tak wykonany, aby odsłonięte zostało stalowe ostrze scyzoryka.

Teraz zagłębienie rysunku sięgające aż do stali napuść roztworem o składzie:

2—3 małe kryształki $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
15 cm^3 wody
1—2 krople H_2SO_4.

Po 10 minutach kropelki roztworu z ostrza zmyj wodą, a warstwę wosku usuń przez ogrzanie we wrzącej wodzie.

Na ostrzu otrzymasz wyraźny monogram czy też rysunek utworzony z czerwonej miedzi.



W reszcie roztworu znajdującego się w probówce możesz pomiedziować gwoździe, szpilki, agrafki lub inne stalowe drobiazgi.

Wykrywanie miedzi

Do probówki napełnionej wodą dodaj 2—3 krople roztworu soli miedzi, choćby $CuSO_4$. Z uwagi na bardzo małe stężenie $CuSO_4$ roztwór będzie niemal całkowicie bezbarwny. Zawartość probówki rozdziel na pół. Obie do połowy napełnione probówki wstaw do stojaczka i wykonaj dla nich tło z białego papieru.

Do jednej probówki dodawaj, ale dosłownie po kropli, roztwór NH_3aq. W pierwszej chwili po dodaniu zaledwie kilku kropli NH_3aq bezbarwna dotychczas zawartość probówki zabarwi się na jasnozielono. Spowodowane jest to wytrąceniem się jasnozielonkawego osadu soli zasadowej



$$2\,CuSO_4 + 2\,NH_4^+ + 2\,OH^- \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Cu_2SO_4(OH)_2.$$

Po dodaniu następnych paru kropli NH_3aq drobniutka zawiesina zielonkawego osadu ulega rozpuszczeniu, barwiąc jednocześnie roztwór na kolor intensywnie szafirowy.

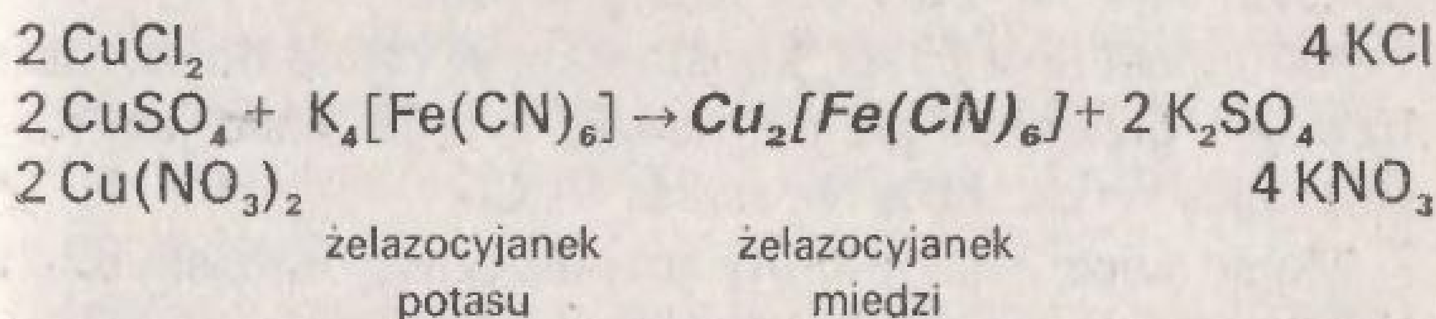
Pojawienie się tej barwy sygnalizuje nam, że wytrącona uprzednio sól zasadowa uległa rozpuszczeniu przechodząc w sól zespoloną siarczanu tetraaminomiedzi (II).

Porównajmy teraz barwę próbki płynu kontrolnego z obecnie otrzymaną. Rzuca się w oczy jej wyraźnie szmaragdowy odcień.

Opisana reakcja z wodorotlenkiem amonu jest zupełnie prosta, a przy tym bardzo czuła. Za jej pomocą wykrywać możesz nawet minimalne ilości związków miedzi.

Drugą, również bardzo prostą reakcją analityczną umożliwiającą nam szybkie wykrywanie miedzi, jest reakcja z żelazocyjankiem potasu.

Jeżeli bowiem do roztworu jakiejkolwiek soli miedzi dodasz parę kropli roztworu żelazocyjanku potasu wytrąca się natychmiast praktycznie zupełnie nierozpuszczalny osad ***żelazocyjanku miedzi (II):***



$$\begin{matrix} 2\,CuCl_2 \\ 2\,CuSO_4 \\ 2\,Cu(NO_3)_2 \end{matrix} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]} + \begin{matrix} 4\,KCl \\ 2\,K_2SO_4 \\ 4\,KNO_3 \end{matrix}$$

żelazocyjanek potasu — żelazocyjanek miedzi

Żeby nie było między nami nieporozumień przypominam, iż istnieją dwa związki o bardzo podobnych nazwach:

— żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ — kryształy żółte,
— żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6)]$ — kryształy czerwone.

Do wykrywania miedzi konieczny jest żółty żelazocyjanek potasu.

Zastosowanie praktyczne

Zastanawiasz się, w jakich to przypadkach mogą Ci się przydać opisane reakcje? — Np. budujesz piec elektryczny i masz drut oporowy grzejny, ale nie wiesz, czy jest to tzw. ***kanthal, chromonikielina*** czy też ***konstantan.***

Kanthal, wytrzymujący stałą temperaturę pracy 1350°C, jest stopem zawierającym 67—73% Fe, 21—25% Cr, 4—5% Al i resztę Co.

Z kolei najłatwiej dostępna w handlu chromonikielina znosi temperaturę pracy do 1100°C i jest stopem zawierającym 78% Ni, 20% Cr i resztę — Mn.

Natomiast drut trzeci, konstantan, w ogóle do wyrobu uzwojeń grzejnych się nie nadaje, a jego skład jest następujący — ok. 60% Ni, reszta — Cu.

Mając więc 3 takie druty rozpuszczasz oddzielnie ich kawałeczki w gorącym rozcieńczonym HNO_3. Następnie do części roztworu dodajesz NH_3aq, a do części $K_4[Fe(CN)_6]$. Jeżeli wystąpi szmaragdowa barwa i wytrąci się brunatny osad, masz pewność, iż badany drut zawierał w swym składzie miedź. W ten sam sposób możesz wykryć miedź w innych stopach, np. w stopie monetowym, z którego tłoczone są monety 10- i 20-złotowe, czy też w nowym srebrze służącym do wyrobu sztućców.

Miedź i płomienie

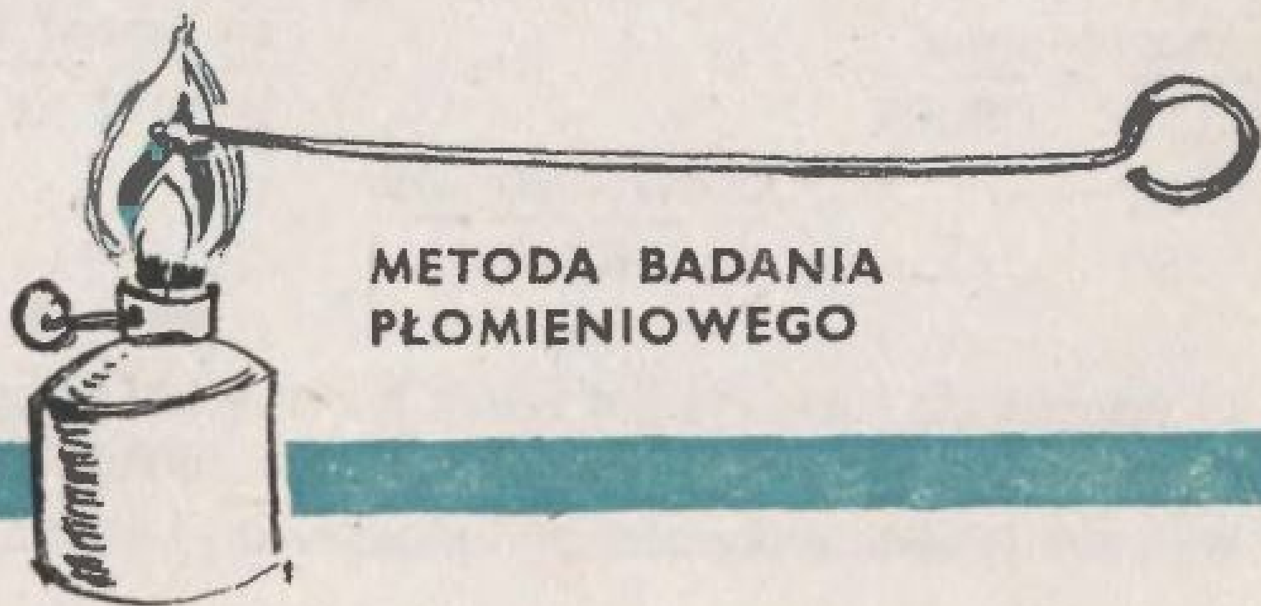
Rzadko który chemik amator w swym skromnym laboratorium może pozwolić sobie nawet na jakościową analizę związków organicznych.

Dostępne są dla niego tylko najprostsze elementy tej analizy. W tej chwili chcę Cię wzbogacić o taką jedną metodę. Myślę tu o wykrywaniu chloru w związkach organicznych. Całą aparaturę stanowić będzie tylko kawałek miedzianego drucika oraz palnik gazowy lub lampka spirytusowa.

Ze wszystkich związków miedzi w płomieniu najłatwiej rozkładają się chlorki. Z okoliczności tej właśnie korzystamy podczas analizy związków organicznych na zawartość w nich chloru. Jeśli więc chcesz sprawdzić, czy dany związek organiczny zawiera chlor, odrobinę badanej substancji umieszczasz w uszku miedzianego drucika i wprowadzasz do płomienia. Jeśli badany związek organiczny zawiera chlor, wówczas płomień od razu zabarwi się na zielono.

Najłatwiej dostępnym związkiem organicznym zawierającym chlor jest popularny środek owadobójczy *Azotox* lub poli(chlorek winylu).

Weź więc kawałek drutu miedzianego, zawiń na jego końcu maleńkie uszko, po czym wyżarz ten koniec przez kilka minut w płomieniu, aż stanie się bezbarwny. Nie



METODA BADANIA PŁOMIENIOWEGO

dotykając palcami (palce są zanieczyszczone sodem, który barwi płomień na żółto), na uszku umieść skrawek polichlorku winylu lub grudkę *Azotoxu,* po czym drucik wprowadź do płomienia.

W pierwszej chwili węgiel związku organicznego ulega spaleniu, a płomień staje się jasny, świecący. Po chwili jednak płomień blednie, a następnie zabarwi się zielono lub niebieskozielono. Po tym właśnie zabarwieniu poznajemy, iż badany związek organiczny zawiera chlor.



Ni NIKIEL

Niccolum

Gęstość
8,90 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
1455°C; 1728 K	2900°C; 3173 K

Wartościowość
II, III

Rzadko który metal zrobił tak szybką i zaszczytną karierę, jak nikiel. Jeszcze sto pięćdziesiąt lat temu, w roku 1824 znany i powszechnie szanowany chemik francuski

Thénard, tak się wyraził o tym metalu: „Z niklu nie mamy dosłownie żadnego pożytku".

Co gorsze, metal ten przez długie wieki sprawiał wiele kłopotów i był przekleństwem górników oraz hutników. Mianowicie arsenowa ruda niklu wyglądem swym bardzo przypomina rudę miedzi. Niestety podobieństwo wyglądu zewnętrznego jest zwodnicze. Nieopatrzne mieszanie rud kończy się smutno. Zamiast bowiem wytopienia ciekłej miedzi, powstaje nie dająca się w żaden sposób przerobić krucha, porowata masa, stanowiąca mieszaninę związków miedzi i niklu.

Ale oto nie mija jeszcze od wypowiedzi Thénarda 30 lat, a w Belgii pojawiają się drobne monety, a więc bilon, wykonane ze stopów niklu. Od tej pory bardzo popularne na świecie stają się coraz to nowe stopy niklu. Znajdują one ogromne zastosowanie dzięki swym niecodziennym, a często wręcz zaskakującym właściwościom.

Jak wykryć nikiel?

Pomimo że przyroda skąpo obdarzyła niklem naszą Ziemię, a ściślej biorąc, jej zewnętrzną część skorupy, to jednak metal ten znajduje się stale, dosłownie w zasięgu Twojej ręki. Monety, wsporniki żarówek, części lamp elektrycznych, stal nierdzewna i kwasoodporna, tysiące niklowanych przedmiotów codziennego użytku, elektryczne urządzenia grzejne — oto jakim szerokim frontem nikiel wtargnął do naszego życia.

Jedną z najprostszych, a zatem i najczulszych metod wykrywania kationów niklowych Ni^{2+}, jest strącanie się

pod działaniem odczynnika ***dimetyloglioksymu,*** jaskrawoczerwonego organicznego związku niklu.

Związek glioksymowy niklu powstaje w drodze zamiany dwu atomów wodoru na nikiel w jednej cząsteczce glioksymu. Czułość tej reakcji jest nadzwyczaj duża — 1:4 000 000. Zapamiętaj, że kobalt, towarzyszący zwykle niklowi, tej reakcji nie daje.

Dla zapoznania się z reakcją glioksymową, kroplę ***siarczanu kobaltu $CoSO_4$*** rozcieńcz wodą do 2 cm^3 i zadaj paru kroplami NH_3aq. Roztwór podziel na dwie porcje.

Do jednej dodaj odrobinę dwumetyloglioksymu i roztwór zagotuj; żadna zmiana barwy nie nastąpi.

Do drugiej porcji wpuść kroplę roztworu ***siarczanu niklu (II) $NiSO_4$***, tyleż dwumetyloglioksymu co poprzednio i roztwór gotuj; na wierzch wypływa czerwony proszek.

Ponieważ możesz nie dysponować chlorkiem bądź azotanem niklu (II) podaję jeszcze jeden, tym razem bardzo uproszczony sposób wykrywania niklu, np. w stopach, czy jego identyfikacji w powłokach galwanicznych. Do tego celu posłuży Ci przyrządzik, który możemy szumnie nazwać „elektrografem". Urządzenie takie widzisz na rysunku na s. 198.

Na płytce aluminiowej, spełniającej u nas rolę katody, połóż kawałek grubej bibuły nasyconej roztworem elektrolitu (rozcieńczonym HCl, roztworem NH_4Cl lub KCl), a na bibułę połóż badany metal, np. monetę, którą przyciśnij płytką spełniającą rolę anody. Obie płytki włącz w obwód prądu stałego 6—12 V. Już po upływie pół mi-

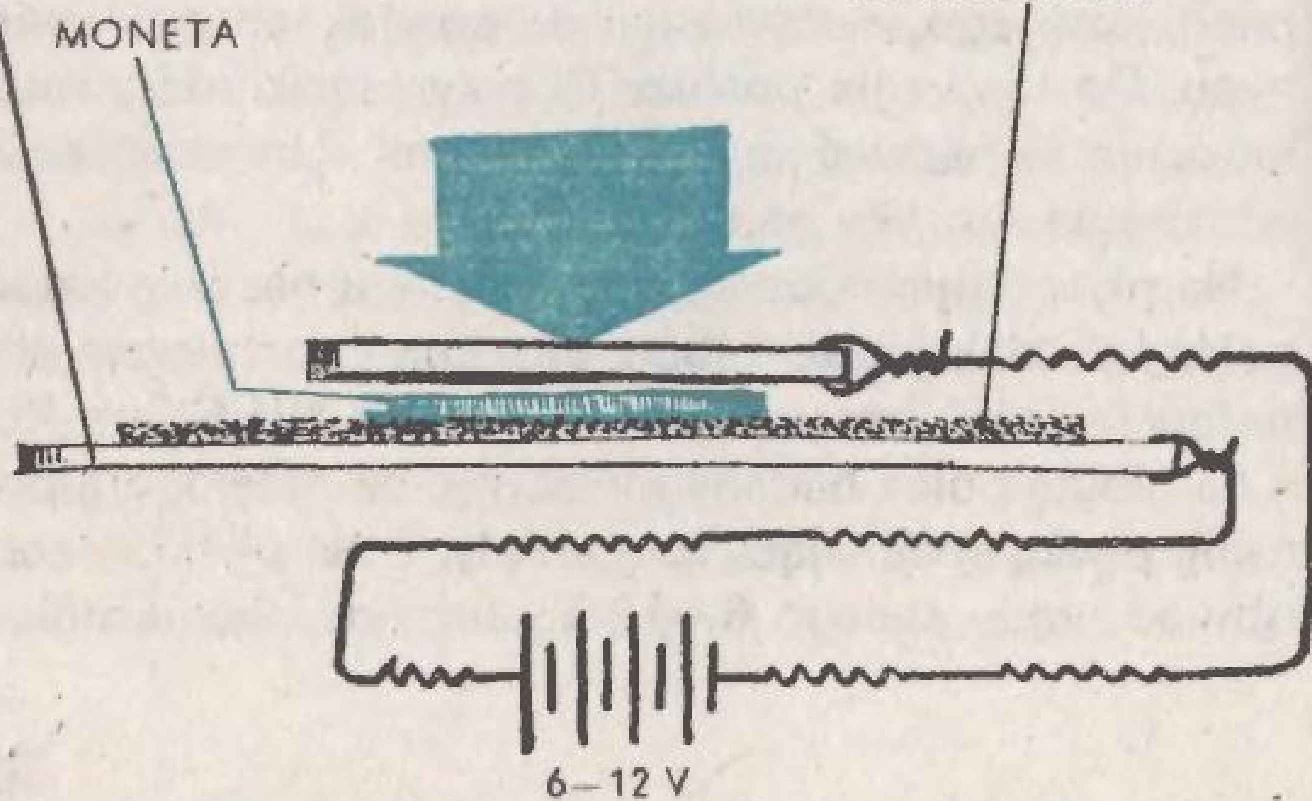
6-12 V

ANODA

MONETA

PŁYTKA ALUMINIOWA–KATODA

BIBUŁA NASYCONA ELEKTROLITEM



nuty możesz przerwać dopływ prądu, a bibułę „wywołać".

W tym celu na bibułę nanieś 2—3 krople alkoholowego roztworu dimetyloglioksymu. Jeżeli badany przedmiot zawierał nikiel, to natychmiast pojawi się na bibule czerwonoróżowe zabarwienie.

Doświadczenie to udaje się najlepiej pod warunkiem użycia roztworu elektrolitu chlorkowego. W wyniku zachodzącej elektrolizy badany metal ulega rozpuszczeniu, a powstające z niego kationy przechodzą przez bibułę. Oczywiste, że podstawowym warunkiem powodzenia jest obecność niklu w badanym metalu. Przecież np. nie wszystkie nasze współczesne monety są wykonane ze stopów niklu. I tak — bilon do 5 zł wykonany jest z różnych stopów glinu. Nikiel wchodzi dopiero w skład 10- i 20-złotówek.

Źródła surowca

Ponieważ mamy w planie wykonanie doświadczeń ze związkami niklu, musisz zacząć od stworzenia własnej bazy surowcowej.

Wspomniane już poprzednio monety mogą nam służyć jedynie do wykrywania niklu metodą elektrograficzną, gdyż zabieg ten jest nieniszczący.

Natomiast nie ma mowy o tym, aby użyć monetę jako źródło surowca. Dlatego też poświęćmy chwilę uwagi najpopularniejszym stopom tego metalu.

Nowe srebro	**15—20 % Ni** **15—30 % Zn** reszta **Cu.**	Stop ten używany jest m. in. do wyrobu sztućców.
Inwar	**36 % Ni** **0,5 % C** **0,5 % Mn** reszta **Fe.**	Stop odznaczający się minimalnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Wyrabia się z niego m. in. taśmy miernicze.
Platynik	**46% Ni** **0,15 % C** reszta **Fe.**	Stop ten posiada identyczną ze szkłem rozszerzalność cieplną. Służy m. in. do wtapiania w szkło elektrod, np. w żarówkach.
Monel	**68% Ni** **25 % Cu** reszta **Fe.**	Stop ten, dzięki wielkiej odporności korozyjnej, przeznaczony jest do wyrobu aparatury chemicznej.
Nikielin	**60% Ni** **40 % Cu.**	Stop używany powszechnie do wyrobu elektrycznych uzwojeń grzejnych, tzw. spirali np. w grzałkach, piecykach, kuchenkach.
Chromonikielin	**60 % Ni** **40 % Cr.**	Stop o zastosowaniu takim samym jak poprzedni.

Z dokonanego tu przeglądu wynika, że dla chemika amatora najprostszym źródłem niklu będą stare, zniszczone uzwojenia, czyli tzw. spiralki grzejne.

Używając jako surowca drutu oporowego musisz na wstępie zbadać, z jakim to stopem masz do czynienia.

Inaczej mówiąc, trzeba stwierdzić, czy nasz drut zawiera miedź. W tym celu maleńki kawałeczek drutu grzejnego rozpuść na gorąco w 10% HNO_3, po czym parę kropli tak otrzymanego roztworu zadaj 5% NH_3aq. Jeżeli badany drut zawierał miedź, wówczas pojawi się wyraźnie szmaragdowe zabarwienie. Zabarwienie to wskazuje, iż masz do czynienia z nikeliną, jego brak — że z chromonikeliną.

Siarczan niklawy własnej produkcji

Jeżeli surowcem Twoim jest nikelina, wówczas rozpuść ją na gorąco w 10% $H_2SO_4^+$ z dodatkiem 2—3% HNO_3.

Dodatek ten bardzo przyspiesza rozpuszczanie. Otrzymany roztwór po przesączeniu trzeba ostrożnie odparować aż do ukazania się białych dymów. W ten sposób usuniesz cały dodatek HNO_3.

Po lekkim ostudzeniu dodaj nieco wody, tyle tylko, aby w temperaturze 100°C otrzymać roztwór nasycony. Z roztworu tego po ostudzeniu do ok. 0°C wykrystalizuje mieszanina $NiSO_4$ i $CuSO_4$.

Teraz wykorzystując znaczną różnicę rozpuszczalności tych związków w temperaturze 0°C przez parokrotną krystalizację możemy je całkowicie rozdzielić.

Zanotuj poniższe dane:

W temperaturze 100°C w 100 cm³ wody rozpuszcza się 76 g $NiSO_4$ oraz 75 g $CuSO_4$. Gdy jednak roztwór ten oziębisz do 0°C, to pozostanie w nim jeszcze 32 g $NiSO_4$ oraz tylko 14 g $CuSO_4$.

A więc w postaci kryształków zbierzesz mieszaninę zawierającą

$$76-32=44 \text{ g } NiSO_4$$

oraz

$$75-14=61 \text{ g } CuSO_4$$

Powtarzając parę razy krystalizację, możesz całkowicie rozdzielić oba związki.

Jeżeli natomiast stwierdzisz, iż próbka badanego drutu nie zawiera miedzi, co z kolei wskazywałoby na obecność chromu (przypuszczalnie chromonikielina), postępowanie musi być nieco inne.

Tym razem drut rozpuść w 6—8% gorącym HCl. **Ponieważ wydzielają się szkodliwe wyziewy, reakcję tę trzeba koniecznie wykonywać w piecu lub na wolnej przestrzeni.**

W wyniku przeprowadzonej reakcji otrzymasz mieszaninę ***chlorku chromu*** $CrCl_3$ i ***niklu*** $NiCl_2$. Ponieważ $CrCl_3$ jest trudno rozpuszczalny, musisz użyć lekkiego nadmiaru kwasu. Po zakończeniu roztwór na gorąco przesącz, po czym odstaw do krystalizacji. Po ostudzeniu na dnie zgromadzi się różowy osad $CrCl_3$, natomiast w roztworze pozostanie doskonale rozpuszczalny $NiCl_2$.

Rozpuszczalność naszych związków w 100 cm³ wody jest następująca:

$CrCl_3$ temp. 10°C ok 0,1 g w temp. 100°C ok 1 g
$NiCl_2$ temp. 10°C ok. 50 g w temp. 100°C ok. 87 g

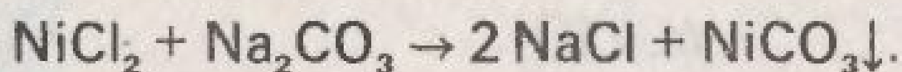
a więc, jak widzimy, przez kilkakrotną krystalizację możemy doskonale oba te związki rozdzielić.

Niklowanie

Podstawowym związkiem, z którego sporządza się kąpiele do galwanicznego niklowania, jest ***siarczan niklu (II) NiSO$_4$***.



Związek ten możesz łatwo otrzymać z chlorku przez węglan, a więc, po pierwsze, na chlorek działamy sodą i otrzymujemy nierozpuszczalny węglan:



$$NiCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaCl + NiCO_3\downarrow.$$

Osad ten przemywamy wodą, po czym rozpuszczamy w 15% kwasie siarkowym:



$$NiCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + N_2O + CO_2\uparrow.$$

A oto przepis na prostą kąpiel do galwanicznego niklowania:

$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	—	120 g
NaCl	—	10 g
H_3BO_3	—	15 g

Każdą z tych substancji rozpuść osobno w małej ilości gorącej wody, zmieszaj razem i uzupełnij wodą do

0,5 dm^3. Kąpiel ta powinna pracować w temperaturze ok. 50°C.

Jeżeli niklujesz jednorazowo małe przedmioty, anoda może być nierozpuszczalna, np. pałeczka węglowa. Do prac dłuższych konieczna jest anoda z blachy niklowej, katodą jest oczywiście przedmiot pokrywany. Napięcie podczas niklowania wynosi 4—5 V, zaś gęstość prądu 2—3 A/dm^2 pokrywanej powierzchni.



Pb OŁÓW

Plumbum

Gęstość
11,34 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
327,4°C; 600,4 K	1613°C; 1886 K

Wartościowość
II, IV

Kto i kiedy odkrył ten miękki i doskonale kowalny metal — nie wiadomo. Musiało to być jednak już bardzo, bardzo dawno, skoro na podstawie wykopalisk wiemy,

iż ołowiem posługiwano się w Egipcie już ponad 5 i pół tysiąca lat temu. Podobnie dawno posługiwano się ołowiem i w Chinach.

Musisz jednak pamiętać, że ten pożyteczny metal jest jednocześnje groźny dla zdrowia ludzkiego. Oto wszystkie rozpuszczalne w wodzie związki ołowiu są trujące a ponadto sam metal przenika przez skórę, wywołując poważne schorzenia.

Jak wiemy, w starożytnym Rzymie istniała sprawnie działająca sieć wodociągów. Wiele odcinków tej sieci wykonanych było z rur ołowianych. Woda zasilająca sieć miejską sprowadzana była z okolicznych źródeł i odznaczała się nieprzeciętnie przyjemnym, orzeźwiającym smakiem.

Niestety, już po krótkim czasie w mieście zaczęły się mnożyć coraz częstsze wypadki tajemniczych zachorowań, wśród których wiele było śmiertelnych.

Ową zagadkową wówczas klęskę zachorowań dziś umiemy wyjaśnić już zupełnie łatwo. W zwykłej, czystej wodzie ołów się nie rozpuszcza, a tym samym dla takiej wody przewody ołowiane są zupełnie nieszkodliwe. Co innego, jeżeli woda zawiera w sobie rozpuszczony dwutlenek węgla. Wówczas tworzy się dobrze rozpuszczalny i bardzo silnie trujący ***kwaśny węglan ołowiu (II)*** $\boldsymbol{Pb(HCO_3)_2}$. A smaczne, orzeźwiające wody źródlane z okolic Rzymu zawierały wiele CO_2. Reszty domyśleć się już nietrudno.

Z chwilą gdy zostały odkryte i dokładniej zbadane trujące własności ołowiu, wyszły ustawy zabraniające wykorzystywania tego metalu do budowy instalacji wodo-

ciągowych do wody pitnej oraz wszelkich przedmiotów mogących mieć najmniejszy nawet kontakt z produktami spożywczymi.

Śladami odkrywców

Małą zlewkę napełnij 20% wodnym roztworem kwasu siarkowego. Następnie na ściankach zlewki naprzeciwko siebie zawieś dwie blaszki ołowiane. Aby doświadczenie się udało, powierzchnia ołowianych blaszek powinna być jak największa. Ale uwaga — blaszki muszą być czyściutkie, po prostu aż lśniące metalicznym blaskiem.

Po tych przygotowaniach pozostaje Ci już tylko obie, oczywiście nie stykające się ze sobą blaszki połączyć ze źródłem prądu stałego, np. z prostownikiem elektrolitycznym.

Do naszego doświadczenia zastosować możesz napięcie 3—20 V, a natężenie może wynosić do 4 A/dm^2 powierzchni użytych do doświadczenia blaszek.

Zależnie od zastosowania napięcia i natężenia, elektroliza kwasu siarkowego musi trwać 2 do 4 godzin.

Po upływie podanego czasu przypatrz się uważnie zawartości zlewki.

Płytka połączona z ujemnym biegunem źródła prądu stałego pozostała jasna i błyszczy metalicznie. Natomiast wygląd płytki drugiej, połączonej z dodatnim biegunem źródła prądu stałego, uległ poważnej zmianie. Powierzchnia tej płytki stała się ciemna i chropowata.

Teraz odłącz źródło prądu stałego i obie płytki połącz z małą, 2,5 V żaróweczką. Moment emocji i ... ależ tak,

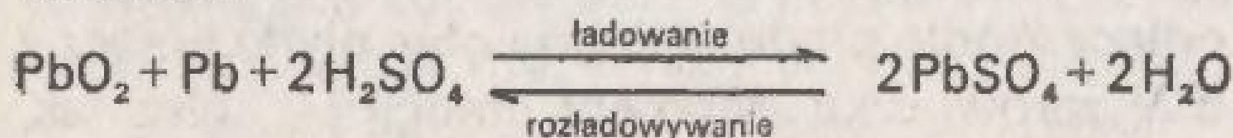
włókienko żaróweczki rozżarzyło się na krótką chwilę. A więc mimo iż nie ma źródła prądu stałego, to jednak żaróweczka zapaliła się.

A właśnie, że nieprawda. Źródło prądu stałego było, ba, jest nawet nadal. Jest nim zlewka napełniona roztworem kwasu siarkowego wraz z tkwiącymi w niej dwiema blaszkami ołowianymi. Te blaszki stały się najprostszym, odwracalnym ogniwem, czyli akumulatorem ołowianym.

W czasie przepuszczania prądu elektrycznego na płytce, która jeszcze niedawno była biegunem dodatnim, powstała warstewka tlenku PbO_2, czyniąc ją jak gdyby spiżarnią energii elektrycznej. Malutka to i ubożuchna spiżarczyna, ale spełniła ona swoje historyczne zadanie. — Ponad sto lat temu, chemik Planté zbudował swój pierwszy akumulator, który składał się właśnie z dwu blaszek ołowianych.

Jeżeli chcesz pójść śladami tego uczonego, weź dwa paski cienkiej blachy ołowianej, przełóż je dziurkowaną folią winidurową i całość zwiń w spiralę. Spiralę wstaw do naczynia z 15% roztworem kwasu siarkowego, po czym wielokrotnie prowadź ładowanie i rozładowywanie. Dzięki tym zabiegom akumulator się „formuje" i może już służyć do magazynowania energii elektrycznej.

Reakcje chemiczne zachodzące podczas ładowania i rozładowywania akumulatorów są dosyć zawiłe. Z pewnymi uproszczeniami możemy je jednak przedstawić równaniem



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{rozładowywanie}}{\overset{\text{ładowanie}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Surowcem jest ołów

Minia, glejta, dwutlenek ołowiowy, octan czy azotan ołowiawy, oto najpospolitsze i najczęściej w praktyce laboratoryjnej potrzebne związki ołowiu.

Podstawowym surowcem do ich otrzymania będzie oczywiście metaliczny ołów, zaś półproduktem octan i azotan ołowiawy.

Zaczniemy od otrzymania azotanu.

Związku tego, powstającego w wyniku prostej reakcji rozpuszczania ołowiu w kwasie azotowym:



$$3\,Pb + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Pb(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow,$$

radzę Ci wykonać trochę więcej, gdyż potrzebny będzie do następnych syntez.

Do większej parowniczki wsyp 62 g ołowiu w postaci drobnych strużynek. Zalej je 80 cm^3 stężonego kwasu azotowego i ogrzewaj mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia.

Uwaga: *Rozpuszczaniu się ołowiu w kwasie azotowym towarzyszy wydzielanie się bardzo szkodliwych dla zdrowia tlenków azotu NO. Dlatego też reakcję rozpuszczania musisz wykonać na wolnej przestrzeni lub na palenisku pieca.*

Po rozpuszczeniu się ołowiu roztwór przesącz, po czym odparuj do sucha na łaźni wodnej. Suchy osad rozpuść na gorąco w 80 cm^3 wody, ale koniecznie destylowanej, dodaj 5—6 kropli HNO_3 i całość oziębł. Wytrącą się wtedy bezbarwne kryształki $Pb(NO_3)_2$.

Kryształy te możesz jeszcze oczyścić przez krystalizację w małej ilości wody destylowanej lekko zakwaszonej kwasem azotowym.

Dlaczego podkreśliłem konieczność użycia wody destylowanej dowiesz się, gdy będziemy omawiali identyfikację związków ołowiu.

A teraz zajmiemy się glejtą.

Glejta, czyli ***tlenek ołowiu (II) PbO,*** jest to żółty, ciężki proszek nierozpuszczalny w wodzie. Warto zapamiętać kilka z jej ciekawych właściwości fizykochemicznych.

Otóż żółty ten tlenek topiący się w temperaturze 888°C jest podstawowym składnikiem doskonałych, chemicznie i termicznie odpornych kitów łączących szczelnie i niezawodnie m. in. szkło z metalami. W celu otrzymania takiego kitu, 50 g glejty zarób 6 cm^3 gliceryny. Kit taki twardnieje i jest całkowicie odporny na działanie wody oraz olejów, kwasów i wodorotlenków.

No, ale, jak to się mówi — nie targujmy skóry z niedźwiedzia, który jest jeszcze w lesie.

Aby otrzymać glejtę, na trójnogu w trójkącie zawieś porcelanowy tygielek i ogrzewaj go palnikiem do ciemnego żaru. Gdy tygielek się już nagrzeje, wrzuć doń małą porcję uprzednio dokładnie wysuszonego $Pb(NO_3)_2$ i nakryj go od razu pokrywką. Po 15 minutach ogrzewania unieś pokrywkę i wsyp nową porcję $Pb(NO_3)_2$. W temperaturze czerwonego żaru następuje rozkład azotanu ołowiu (II) i tworzenie się tlenku:



$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{temp.} 2\,PbO + 4\,NO_2\uparrow + O_2\uparrow.$$

Tak postępując, z 10 g azotanu otrzymasz ok. 6,5 g PbO.

Pamiętaj jednak, że jednocześnie wydzielają się bardzo szkodliwe dla zdrowia ***tlenki azotu*** $\boldsymbol{NO_2}$.

Trochę analityki

Proponuję teraz zapoznanie się z prostymi metodami wykrywania ołowiu. Niektóre z nich są jednocześnie bardzo ciekawe i barwne.

Do połowy probówki nalej wody i dodaj szczyptę $Pb(NO_3)_2$. Do tak otrzymanego roztworu dolej 1—2 cm^3 HCl lub roztworu NaCl. Od razu strąca się biały, krystaliczny osad ***chlorku ołowiu (III)*** $\boldsymbol{PbCl_2}$.

Odrobinę tego osadu przenieś do probówki z gorącą wodą. Po chwili ogrzewania osad zniknie. Wystarczy jednak roztwór oziębić, aby natychmiast zmętniał na skutek wytrącania się maleńkich kryształków $PbCl_2$. A więc związków ołowiu nie należy rozpuszczać w wodzie zwykłej, lecz destylowanej, ponieważ woda wodociągowa często zawiera rozpuszczony w sobie chlor.

Weź następną probówkę z rozcieńczonym roztworem $Pb(NO_3)_2$ i dodaj do niej dosłownie 2—3 krople roztworu ***jodku potasu KI***. Jak za dotknięciem czarodziejskiej pałeczki, z dwu bezbarwnych roztworów powstaje nagle piękny, żółtozłocisty krystaliczny osad. Jest nim ***jodek ołowiu (II)*** $\boldsymbol{PbI_2}$. Łatwo zauważysz, że zbyt szczodre dolanię jodku potasowego zniszczy całą zabawę. Mianowicie barwny osad PbI_2 rozpuszcza się w nadmiarze tego odczynnika.

Nasz żółtozłocisty proszek rozpuszcza się nieznacznie w wodzie wrzącej, zaś podczas chłodzenia — wytrąca się. Reakcję tę wykonaj parokrotnie, gdyż jest efektowna i bardzo charakterystyczna dla ołowiu.

Sprawdźmy teraz jeszcze, jak zachowa się azotan ołowiawy wobec ***dwuchromianu potasu (II)*** $K_2Cr_2O_7$ i wobec kwasu siarkowego. W pierwszym przypadku strąca się żółty osad ***chromianu ołowiu (II)*** $PbCrO_4$, w drugim zaś nadzwyczaj drobny, biały proszek ***siarczanu ołowiu (II)*** $PbSO_4$. Zarówno chromian jak i siarczan ołowiawy, są w wodzie praktycznie nierozpuszczalne.

Czy wymienione przed chwilą reakcje są tylko ciekawostkami laboratoryjnymi? — pytasz.

Nic podobnego. Oto konkretny przykład zastosowania. Masz jakiś stop i pragniesz się dowiedzieć, czy zawiera on ołów. Nie mając, jak to się zdarza w powieściach fantastycznych, samoczynnego analizatora, rozpuszczasz odrobinę stopu w kwasie azotowym. Skoro teraz do roztworu dodasz kwas solny lub po prostu sól kamienną, to pojawienie się białego osadu sygnalizuje obecność ołowiu.

— Zaraz, zaraz — protestujesz. Przecież w tych samych warunkach srebro dałoby też biały osad.

Zgadza się, ale umiemy sobie i z tym poradzić. Mianowicie biały osad ***chlorku srebra AgCl***, wystawiony na światło czernieje, zaś chlorku ołowiu (II) — nie.

Dalej chlorek ołowiawy w gorącej wodzie rozpuszcza się, zaś srebra — nie. Jeszcze lepszy sprawdzian mamy dodając do roztworu badanego stopu w kwasie azoto-

wym jodek potasu. Strącone, żółtozłociste kryształki, rozpuszczone następnie w nadmiarze jodku potasowego upewnią Cię ostatecznie, iż badany stop zawierał ołów.

Wykorzystując fakt, że sole ołowiu dają z kwasem siarkowym biały, nierozpuszczalny siarczan ołowiu możesz szybko i łatwo identyfikować zarówno sole ołowiu, jak też kwas siarkowy oraz wszelkie siarczany.

Redukcja na gorąco

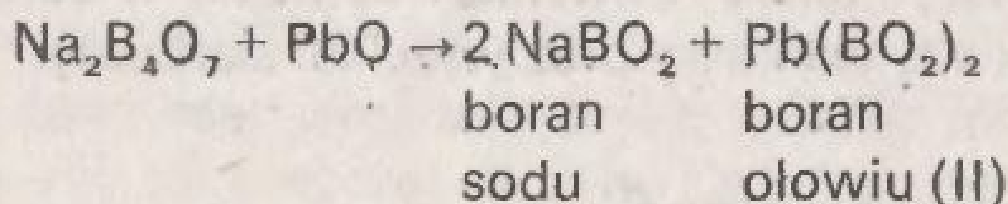
Związki ołowiu redukują się łatwo do ołowiu metalicznego. Ogrzewając np. czerwoną ***minię*** lub żółtą glejtę — PbO, w płomieniu dmuchawki na węglu drzewnym pod warstwą bezwodnego ***węglanu sodu*** Na_2CO_3, otrzymasz ciemną, miękką i łatwo topliwą kulkę metalicznego ołowiu. Tworzy się przy tym na węglu czerwonożółty nalot ***tlenku ołowiu (II) PbO.***

Możesz też zredukować związki do metalicznego ołowiu w perle boraksowej lub fosforanowej utworzonej w uszku drucika platynowego lub niklowego w płomieniu redukującym, a więc w wewnętrznym stożku palnika gazowego.

Redukująco działają tu unoszące się w płomieniu jeszcze nie spalone cząstki węgla. Przypominam, że warstwę zewnętrzną płomienia, najgorętszą, nazywa się utleniającą, a to dlatego, że dzięki wysokiej temperaturze i stykaniu się z tlenem z powietrza, wiele ciał w tej części płomienia ulega utlenieniu.

Zredukuj w perle odrobinę PbO do ołowiu. Najpierw ogrzewając w uszku drucika boraks uwodniony, albo

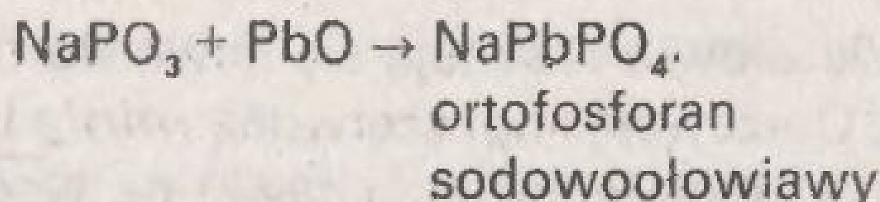
ortofosforan sodowo-amonowy (też uwodniony), stop czystą perełkę. Perełką ogrzaną jeszcze do czerwoności dotknij np. glejty PbO i całość stapiaj w najgorętszej, a więc zewnętrznej warstwie płomienia, dopóki PbO całkowicie się nie rozpuści. Zachodzi wówczas następująca reakcja:



$$Na_2B_4O_7 + PbO \rightarrow 2\,NaBO_2 + Pb(BO_2)_2$$

boran sodu — boran ołowiu (II)

lub



$$NaPO_3 + PbO \rightarrow NaPbPO_4.$$

ortofosforan sodowoołowiawy

Na koniec przenieś naszą perłę do płomienia redukującego, czyli wewnętrznego, nad niebieskim stożkiem. Teraz perła czernieje na skutek redukcji soli ołowiawej do wolnego ołowiu:



$$NaPbPO_4 + C \rightarrow NaPO_3 + Pb + CO\uparrow.$$

Dlaczego stare obrazy czernieją?

Do probówki zawierającej rozcieńczony roztwór azotanu ołowiu wlej kilka kropli roztworu ***węglanu sodu*** $\boldsymbol{Na_2CO_3}$. Strąca się biały osad zasadowego ***węglanu ołowiu (II)*** $\boldsymbol{Pb_2(OH)_2CO_3}$.

Ten ciężki biały proszek zwany bielą ołowianą, już od zarania sztuki malarskiej używany był jako pigment do sporządzania farb. Z bieli ołowianej sporządzano zarówno farby białe, jak też i inne, kolorowe, przez dodanie odpowiedniego pigmentu.

Biel ołowiana odznacza się pewną bardzo nieprzyjemną właściwością. Mianowicie łatwo reaguje z zawartym w powietrzu gazem-siarkowodorem. W wyniku takiej reakcji bezpowrotnie ginie biały proszek, a na jego miejsce pojawia się ***siarczek ołowiu (II) PbS***. Stąd też dawne obrazy malowane przy użyciu bieli ołowianej stopniowo coraz silniej czerniały. Tę skłonność łączenia się związków ołowiu z siarką możesz doskonale prześledzić na przykładzie tzw. *papierków ołowiawych*.

W 1—2 cm^3 wody destylowanej rozpuść parę kryształków azotanu ołowiu (II). Tak otrzymanym roztworem nasyć paski czystej bibuły. Gdy paski już całkowicie wyschną, umieść je w szczelnie zamkniętym słoiczku, probówce lub fiolce po lekarstwie.

Do maleńkiej kolbki wsyp 3 g sproszkowanej siarki i 1 g parafiny lub łoju. Kolbkę ustaw na siatce azbestowej i zacznij ogrzewać. Gdy łój lub parafina już się stopią, w otwór szyjki wsuń uprzednio przygotowany pasek bibuły nasycony solami ołowiu.

Uwaga: *pasek bibuły musisz lekko zwilżyć.*

Po chwili zauważysz, że bibuła sczernieje.

Ciemna, przechodząca w czarną barwa paska bibuły świadczy o obecności związku ***siarkowodoru*** H_2S. Siarkowodór reagując z rozpuszczalnymi w wodzie związkami ołowiu tworzy natychmiast czarny, nierozpuszczalny w wodzie ***siarczek ołowiu (II) PbS***.

Dzięki dużej czułości tej reakcji, bibuła nasycona $Pb(NO_3)_2$ lub też $Pb(O_2CCH_3)_2$, zwana papierkiem ołowiawym, stanowi prosty, lecz niezawodny analizator wykrywający H_2S.



S — SIARKA

Sulfur

Gęstość	
rombowa	— 2,07 g/cm³
jednoskośna	— 1,96 g/cm³
bezpostaciowa	— 1,92 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
112,8°C; 385,8 K	444,6°C; 717,6 K

Wartościowość
II, IV, VI

Probówkę napełnioną do połowy krystaliczną siarką lub tzw. ***kwiatem siarczanym***, ujmij w łapkę lub poprzez pasek papieru i ostrożnie ogrzewaj nad płomieniem palnika. Już po chwili ogrzewania siarka się topi i tworzy ruchliwą jasnożółtą ciecz.

Jednak w miarę dalszego ogrzewania ciecz ta jak gdyby zaczyna się przypalać, gdyż wyraźnie ciemnieje, a co dziwniejsze, zamiast zrobić się rzadka i płynniejsza, poczyna gwałtownie gęstnieć. Dochodzi do tego, że probówkę możesz wprost odwrócić otworem do dołu bez najmniejszej obawy wylania się zawartości, tak siarka stała się gęsta i lepka.

Ale dalsze ogrzewanie przynosi znowu niespodziankę. Oto ciecz staje się ponownie płynna i ruchliwa, a jej barwa przybiera teraz kolor ciemnobrunatny. Wreszcie gdy temperatura osiągnie już 444°C, siarka poczyna wrzeć. Gdy to nastąpi, probówkę szybkim ruchem przechyl i jej zawartość wylej do naczynia z zimną wodą.

Po chwili, gdy siarka już ostygnie, z dna naczynia wyjmiesz brunatnoszary kawałek substancji, która swą miękkością, elastycznością i ciągliwością przypomina bardzo gumę bądź plastelinę. Jest to odmiana tzw. ***siarki plastycznej.***

Jednak zabawa z siarką plastyczną trwa niedługo, gdyż już po paru kwadransach Twoja gumowa substancja staje się coraz bardziej twarda i krucha. Po prostu odmiana ta jest nietrwała i siarka stopniowo przechodzi w trwałą odmianę krystaliczną.

Dwie odmiany krystaliczne

Słyszałeś zapewne o dwu odmianach siarki krystalicznej, a więc o postaci rombowej i jednoskośnej. Powiedzmy sobie jednak szczęrze, czy widziałeś obie te pododmiany pod lupą i czy dostrzegłeś między nimi różnice?

Ponieważ Twoja odpowiedź jest co najmniej wykrętna, spróbujmy we własnym zakresie wyhodować możliwie duże kryształy obu tych odmian siarki.

Zacznijmy od odmiany zwanej rombową.

Jest to najtrwalsza odmiana siarki krystalicznej w normalnej temperaturze, ma barwę żółtą, gęstość 2,07 g/cm³, topi się w temperaturze 112,8°C, w wodzie jest nierozpuszczalna, w niewielkim stopniu rozpuszcza się w benzynie, eterze i kilku innych rozpuszczalnikach organicznych, natomiast łatwo rozpuszcza się w ***dwusiarczku węgla*** CS_2.



Bogaty w te informacje i pełen zapału, aby otrzymać duże kryształy siarki rombowej, sporządź 10 cm³ nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu siarki w CS_2. **Uwaga:** *CS_2 jest cieczą silnie toksyczną, niskowrzącą i bardzo łatwo palną.*

Do słoiczka z CS_2 wsyp małymi porcjami sproszkowaną siarkę i pręcikiem szklanym mieszaj, aby się rozpuściła. Gdy otrzymasz już roztwór nasycony,

przesącz go do małej zleweczki. Następnie zleweczkę nakryj szkiełkiem zegarkowym i odstaw gdzieś poza mieszkanie, np. na balkon czy za okno, aby rozpuszczalnik powoli wyparował, a jednocześnie nie zatruwał atmosfery mieszkania.

Po paru dniach na dnie zlewki zgromadzą się duże dobrze wykształcone rombowe kryształy siarki.

Obejrzyj dokładnie jeden taki kryształ. Uczyń to najpierw gołym okiem, potem przez lupę i wreszcie schowaj do zbiorów, zaopatrując koniecznie w odpowiednią etykietkę.

A teraz kolej na siarkę jednoskośną. Odmiana ta jest co prawda niezbyt trwała w temperaturze pokojowej, ale przemiana siarki jednoskośnej w rombową zachodzi tak powoli, że z powodzeniem zdążymy poznać jej urodę.

W przeciwieństwie do siarki rombowej, siarka jednoskośna rozpuszcza się miernie w toluenie.

Do kolbki zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wsyp 5 g drobno zmielonej siarki, wlej 40 cm^3 toluenu i ogrzewaj poprzez łaźnię olejową. Temperatura przemiany siarki rombowej w jednoskośną wynosi 95,6°C, natomiast temperatura wrzenia toluenu — 110°C. A więc ogrzewając 10—15 minut toluen do wrzenia, powodujemy zmianę postaci siarki, a zarazem zmianę rozpuszczalności. Powstająca siarka jednoskośna — jak już mówiłem — rozpuszcza się w toluenie.

Po 15 minutach ogrzewania do wrzenia roztwór ochłodź, a gdy nierozpuszczona siarka opadnie na dno, klarowny roztwór zlej i przesącz do czystej suchej zleweczki.

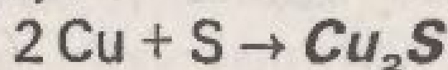


Zleweczkę nakryj szkiełkiem zegarkowym i odstaw do powolnej krystalizacji. W miarę odparowywania toluenu, na dnie zleweczki poczną krystalizować długie igły siarki jednoskośnej. Po paru dniach zbierzesz piękne, dobrze wykształcone kryształy. Zaraz po odsączeniu toluenu musisz przystąpić do ich oględzin i badania, gdyż po 2—3 dniach kryształy zmatowieją i stracą swój połysk na skutek tworzenia się minikryształków rombowych.

Leżące na ciemnym, kontrastującym tle kryształy siarki są obiektem wyjątkowo fotogenicznym. Ponieważ nie można ich dłużej przechowywać w takim stanie, może pokusisz się o wykonanie ich fotograficznego portretu, może nawet kolorowego?

Syntezy bezpośrednie

Do probówki zamocowanej lekko skośnie w statywie wsyp 2 g siarki. Palnikiem ogrzewaj probówkę, a gdy siarka pocznie już wrzeć, do probówki, w jej pary wprowadź pasek cienkiej blaszki miedzianej. Miedź po chwili rozżarzy się i pocznie płonąć. Takie zachowanie dowodzi znacznej reaktywności oraz dużego powinowactwa chemicznego siarki z miedzią. Mianowicie już w podwyższonej temperaturze zachodzi bezpośrednia synteza ***siarczku miedzi (II)***.



$$2\,Cu + S \rightarrow Cu_2S$$

To samo doświadczenie z bezpośrednią syntezą siarczku miedzi (II) można przeprowadzić nieco inaczej.

Do probówki z wrzącą siarką wsyp bardzo ostrożnie i małymi porcjami drobne opiłki miedziane.

Opiłki miedziane wprowadzone do par siarki spalają się natychmiast, dając jasny czerwony płomień. Płomień ten towarzyszy tworzeniu Cu_2S.

Na kawałku cegły usyp kopczyk z mieszaniny o składzie:

sproszkowana siarka	— 3 g
drobne opiłki cynkowe lub pył cynkowy	— 6 g.

W płomieniu palnika ogrzej do czerwoności główkę trzymanego w szczypcach dużego gwoździa, po czym szybko, aby nie zdążyła ostygnąć, przytknij ją do kopczyka.

Lokalne podniesienie temperatury do 300—400°C wywoła zapoczątkowanie reakcji syntezy:



$$Zn + S \rightarrow ZnS$$

Początkowo pojawi się fioletowy płomyczek tak charakterystyczny dla płonącej siarki. Po chwili cały kopczyk pocznie się rozgrzewać i jednocześnie zauważysz smużki białych dymów. Jest to bardzo drobna zawiesina cząstek siarczku cynku częściowo sublimującego podczas syntezy.

A teraz przystąpimy do syntezy ***siarczku żelaza (II) FeS,*** który, jak wiemy, w laboratorium chemicznym spełnia doniosłą rolę surowca służącego do wywiązywania ***siarkowodoru*** H_2S.

W tym celu na dużej cegle lub kawałku płyty azbestowej leżącej na parowniczce, usyp wałeczek z mieszaniny o składzie:

jak najdrobniejsze opiłki żelaza	7 g
drobno zmielona siarka	4 g.

Podobnie jak poprzednio, gorącym gwoździem podnosimy lokalnie temperaturę mieszaniny i tym samym zapoczątkowujemy reakcję syntezy. Jeżeli opiłki żelaza są grube, wówczas napotkamy trudności z zapoczątkowaniem syntezy. W takim przypadku wałeczek trzeba ogrzać płomieniem palnika. Raz zapoczątkowana reakcja obejmuje już szybko cały wałeczek, który silnie się rozżarza.

Po ostygnięciu otrzymamy ciemnoszary, twardy i kruchy kawałeczek siarczku żelaza (II).

Ostrożnie z tym gazem

Pragnę Cię teraz zapoznać z bardzo ważnym dla chemika związkiem, a mianowicie ***siarkowodorem H_2S.*** Ten bardzo niemiło pachnący (zgniłym jajkiem) gaz, jest niezbędny przy wykonywaniu wielu analiz.

Zanim przystąpimy do doświadczeń, przypominam, że ***siarkowodór jest toksyczny, czyli szkodliwy dla naszego organizmu,*** więc musisz zachować wszelkie środki ostrożności. Co tu jednak dużo mówić — takie ostrzeżenie jest nie dość jasne, trzeba więc sobie wyjaśnić dokładnie, o jakie to środki ostrożności chodzi.

— Otóż pierwsza zasada przy pracy z H_2S, to *operowanie jak najmniejszymi jego ilościami.* Do naszych ce-

H_2S H_2S
170° C 20°C 170 °C
PARAFINA PLUS SIARKA

lów wystarczą ilości rzędu *paru cm³* a więc *nie wolno Ci wytwarzać go w większych ilościach.*

— Dalej, *prace z H_2S możesz wykonywać jedynie na wolnej przestrzeni lub w dobrze przewietrzonym dużym pomieszczeniu.*

— I wreszcie, *Twoja „aparatura" musi być wykonana solidnie i szczelnie.* ***Pamiętaj — żadnych prowizorek.***

Siarkowodór można wywiązać działając kwasem solnym na siarczek żelaza (II):



$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

Zachodzi teraz pytanie, w jaki sposób i w czym należy wywiązywać H_2S? W laboratoriach do tego celu służy

tzw. *aparat Kippa.* Działa on sprawnie i niezawodnie, ale kosztuje drogo, zaś wykonanie go we własnym zakresie nie jest łatwe.

Ponadto wadą tego przyrządu są trudności związane z zakończeniem wywiązywania gazu. Po prostu nagromadzone w naczyniu FeS i HCl, pomimo zamknięcia dopływu kwasu reagują jeszcze ze sobą bardzo długo. Dlatego też do prac amatorskich o wiele praktyczniejsze są tzw. suche termiczne wytwornice H_2S. W wytwornicach takich z chwilą przerwania ogrzewania ustaje natychmiast wydzielanie się siarkowodoru.

Surowcem, z którego pod wpływem ogrzewania możesz otrzymać H_2S, jest mieszanina parafiny z siarką.

Aby mieszaninę taką otrzymać, do parowniczki odważ 30 g parafiny (ze świec), po czym ją stop. Do ciekłej parafiny dodaj mieszając 15 g kwiatu siarczanego. Od tej chwili wyłącz ogrzewanie, ale zawartość parowniczki stale mieszaj, aż do zastygnięcia. Gdy już masa całkowicie stwardnieje, pokraj ją nożem na małe kawałeczki i wsyp do szczelnie zamkniętego słoiczka.

Z chwilą gdy zajdzie potrzeba wywiązywania H_2S, małą bryłkę mieszaniny umieść w probówce zamykanej szczelnie korkiem, przez który przechodzi cienka rurka szklana, po czym probówkę ogrzewaj do ok. 170°C.

W tej to temperaturze rozpocznie się reakcja, którą możemy ująć następującym równaniem:



$$\underset{\text{parafina}}{C_{40}H_{82}} + 41\,S \xrightarrow{\text{temp.}} 40\,C + 41\,H_2S.$$

Intensywność wytwarzania się H_2S zależy ściśle od

temperatury. Gdy chcesz reakcję zakończyć, probówkę ostudź na powietrzu, a potem zanurz do wody. Wydzielanie H_2S ustaje momentalnie.

Natomiast ogrzewanie do temperatury 180—200°C spowoduje bardzo obfite wytwarzanie się siarkowodoru. Dlatego właśnie taka sucha termiczna metoda wywiązywania H_2S jest w Twoich warunkach wprost nieoceniona.

Prezentacja H_2S

Przez rurkę o silnie zwężonym wylocie przepuść powolny, słaby strumień H_2S, po czym do wylotu rurki przyłóż płonącą zapałkę. Pojawi się maleńki świecący płomyczek.

Widzisz więc, że ***siarkowodór*** $\boldsymbol{H_2S}$ jest gazem palnym. Po paru sekundach palenia się siarkowodoru poczujesz wyraźny zapach spalonej siarki. Aby lepiej zbadać, jakie to są te produkty spalania siarkowodoru, płomyk nakryj czystą, suchą zlewką. Po chwili od środka na ściankach zlewki zbierze się rosa. Są to maleńkie kropelki wody. Otóż jeśli siarkowodór spala się wobec wystarczającej ilości powietrza, a więc i tlenu, wówczas powstaje woda oraz ***dwutlenek siarki:***



$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2\uparrow.$$

Teraz do środka płomyka wprowadź metalową płytkę lub parowniczkę napełnioną wodą. Po chwili na zimnych ściankach parowniczki lub na blaszce zbierze się żółtawy nalot. Jest to czysta siarka wydzielająca się z

płomienia siarkowodoru, gdy spalanie nie jest całkowite. Wprowadzając bowiem zimny przedmiot, oziębiamy płomień i wtedy spalanie zachodzi według równania:



$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S.$$

H_2S i analiza

Teraz poznasz zastosowanie siarkowodoru jako bardzo ważnego odczynnika w analizie jakościowej. Gaz ten bądź też nasycona nim woda są tzw. *odczynnikiem grupowym,* czyli za ich pomocą możemy z wielkiej mieszaniny związków chemicznych wyodrębnić i zidentyfikować pewną ściśle określoną grupę kationów metali.

W stojaczku ustaw 6 probówek napełnionych do 1/3 wodą. Do probówek tych dodaj oddzielnie do każdej po 0,5 cm^3 HCl i 0,1—0,2 g jednej z następujących soli:



$$CuSO_4, CdSO_4, SbCl_3, MnCl_2, CaCl_2, MgSO_4.$$

Teraz każdą z probówek zamknij korkiem, przez który przechodzą dwie rurki szklane i całość połącz krótkimi odcinkami węża gumowego z baterią tak, jak to jest pokazane na rysunku obok. Po zmontowaniu całości probówkę pierwszą połącz z wytwornicą H_2S i rozpocznij bardzo powolne przepuszczanie tego gazu.

Z łatwością zauważysz, iż w pierwszych trzech probówkach poczną się strącać barwne osady: w pierwszej czarny, w drugiej żółty, a w trzeciej pomarańczowy. Natomiast w pozostałych trzech żadnego osadu nie zauważysz.

Bateria analityczna



TU STRĄCA SIĘ OSAD



SIARKA PLUS PARAFINA



Na podstawie wyników tego doświadczenia możemy wyciągnąć wniosek, iż z mieszaniny kationów miedzi, kadmu, antymonu, manganu, wapnia i magnezu, jeżeli roztwór zostanie zakwaszony kwasem solnym, siarkowodór strąci tylko siarczek miedzi, antymonu i kadmu.

Pytasz się: czy ma jakieś znaczenie podkreślone przed chwilą zakwaszenie roztworu kwasem solnym?

Ma, i to ogromne.

W 2 probówkach w 10 cm³ wody rozpuść po 0,3 g ***siarczanu cynku*** $ZnSO_4$, i chlorku lub ***siarczanu manganu*** $MnSO_4$ lub $MnCl_2$. Podobnie jak i poprzednim razem, roztwory w probówkach wysyć H_2S. Stwierdzisz strącanie się szarawego, galaretowatego osadu.

A teraz do probówek z osadami otrzymanych siarczków dodaj po 0,5 cm³ stężonego HCl. Jedna chwila i osady znikną. Dlaczego? — Bo siarczki tych metali są rozpuszczalne w kwasie solnym.

Dlatego właśnie, gdy z danej mieszaniny kationów metali chcesz wydzielić i zidentyfikować tylko pewną określoną ich ilość stanowiącą tzw. II grupę analityczną, roztwór zakwaszasz HCl, a następnie wysycasz go H_2S.

Do małej zleweczki nalej po 2 cm³ rozcieńczonego roztworu azotanu srebra, azotanu żelaza (III) i siarczanu miedzi. Teraz do zleweczki dodaj 5 cm³ kwasu solnego. Roztwór zmętnieje i po chwili wytrąci się biały osad. Jest to ***chlorek srebra*** $AgCl_2$. W przypadku użytych przez Ciebie związków, jedynie związki srebra dają osad z kwasem solnym. Odsącz ten osad.

Tak więc z mieszaniny trzech soli metali już oddzieliłeś jeden. Teraz do przesączu wprowadź H_2S. Strąci się

czarny osad siarczku miedzi (II). Natomiast żelazo pozostanie nadal w roztworze, ponieważ w środowisku silnie kwaśnym, jakie wytworzyłeś strącając chlorek srebra kwasem solnym, siarczek żelaza (III) powstać nie może.

Jeśli jednak po odsączeniu siarczku miedzi (II) celem neutralizacji dodasz wodorotlenku amonu wówczas strąci się siarczek żelaza (III).

Na tej właśnie zasadzie opiera się najprostsza analiza na tzw. drodze mokrej.

Dwutlenek siarki

Proponuję Ci teraz poznanie ciekawych właściwości ***dwutlenku siarki SO_2***. Gaz ten otrzymać możesz przez bezpośrednie spalanie siarki w powietrzu. lub też drogą okrężną, przez rozkład różnych związków:

A oto dwie metody wywiązywania SO_2.



1) $NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O + NaHSO_4$.

W kolbie destylacyjnej umieść 20 g dwusiarczanu sodu rozpuszczonego w 50 cm³ wody. Kolbę zamknij korkiem z wkraplaczem i do siarczanu wkraplaj 20—30 g stężonego kwasu siarkowego. Tworzy się dwutlenek siarki, który ewentualnie suszysz w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym. Wydajność teoretyczna tej reakcji wynosi ok. 13 g, tj. 3 dm³ dwutlenku siarki.



2) $MnO_2 + 2S \rightarrow SO_2 + MnS$.

W kolbie umieść sproszkowaną mieszaninę 10 g siarki i 70—80 braunsztynu. Kolbę zamknij korkiem z rurką do

odprowadzania gazu i podgrzewaj ją. Tworzy się dwutlenek siarki, który się przemywa w płuczce z wodą i suszy.

Dwutlenek siarki działa szkodliwie na organizm ludzki, *gdyż łączy się z czerwonymi ciałkami krwi. Szkodliwie działa on również na roślinność, szczególnie na drzewa iglaste. Dlatego też w pobliżu zakładów przemysłowych, zwłaszcza fabryk kwasu siarkowego, hut cynkowych, pieców pirytowych i innych, daje się zauważyć zanik wszelkiej roślinności, w szczególności lasów iglastych.* Z tych względów opracowano specjalne przepisy zakazujące odprowadzanie gazów spalinowych do atmosfery bez poprzedniego pochłaniania dwutlenku siarki. Szczególnie zabójczo działa SO_2 na drobnoustroje, zwłaszcza na grzybki. Właściwość ta została wykorzystana do dezynfekcji pomieszczeń, sterylizacji beczek do wina i piwa, konserwowania przetworów owocowych itp.

I tak np. zebrane w pełni sezonu owoce myje się, rozgniata, po czym nasyca gazowym SO_2. Dzięki zabiciu bakterii fermentacyjnych, owoce mogą być parę miesięcy magazynowane i przechowywane, a następnie dopiero w zimie przerabiane na różne przetwory. Usunięcie z półproduktów SO_2 nie przedstawia żadnych trudności, gdyż gaz ten uchodzi całkowicie już po ogrzaniu do 50—60°C.

O bieleniu

SO_2 jest gazem bezbarwnym, jego obecność w jakimś naczyniu stwierdzić możemy jedynie powonieniem lub też metodami pośrednimi. Oczywiście z wąchaniem należy być bardzo ostrożnym, gdyż — jak ostrzegałem — gaz ten jest dla zdrowia szkodliwy.

Wygodną i prostą metodą wykrywania obecności SO_2 jest wykorzystanie jego właściwości odbarwiających, czyli bielących. Do słoiczka lub kubka z SO_2 wprowadź na drucie mokry kwiat lub zwilżoną słomę. Po kilku minutach zauważysz, iż kwiat pocznie tracić swoją barwę, zaś słoma umieszczona w atmosferze SO_2 traci swą żółtą barwę i staje się śnieżnobiała.

Uprzedzam Cię jednak, iż doświadczenie z odbarwianiem, aby dało dobre wyniki, musi być odpowiednio przygotowane.

Najszybciej i najłatwiej odbarwiają się kwiaty czerwone. Aby jednak efekt bielenia był szybki i łatwo widoczny, kwiat należy poprzednio wykąpać w eterze lub acetonie. Zabieg ten ma na celu usunięcie cieniutkiej powłoczki wosku, jaka pokrywa zawsze płatki kwiatów. Powłoczka ta, niewidoczna dla oka, jest na tyle jednak szczelna, iż nie dopuszcza do zetknięcia się SO_2 z barwnikiem zawartym w komórkach płatka. Podobnie i słomę musisz uprzednio przetrzeć watką umoczoną w eterze lub acetonie. Z braku tych związków można ostatecznie użyć rozpuszczalnika do lakierów nitro.

Drugi ważny warunek, aby bielenie się udało, to wilgotność przedmiotów umieszczanych w słoju z SO_2.




Na SÓD

Natrium

Gęstość
0,97 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
97,5°C; 370,5 K	880°C; 1153 K

Wartościowość
I

Zawartość sodu, odkrytego przez angielskiego chemika Davy'ego w r. 1807, szacowana jest w skorupie ziemskiej na 2,64%. Jednak nie tyle obfitość, co niesłychana

wprost wścibskość i wszędobylskość tego metalu stawia go zdecydowanie wśród najpopularniejszych pierwiastków.

Tę ogromną wszędobylskość sód zawdzięcza przede wszystkim świetnej rozpuszczalności swych związków. Ze świecą wprost trzeba szukać nierozpuszczalnych w wodzie związków sodu. Fakt ten sprawia moc kłopotów chemikom analitykom przy ilościowych oznaczeniach sodu. Po prostu inne metale oznacza się ilościowo przez ważenie ich nierozpuszczalnych w wodzie związków.

Żółty płomień oznacza sód

Postaraj się o parocentymetrowy kawałeczek cienkiego drutu stalowego. Na końcu drutu zagnij oczko, w którym umieszczane będą badane preparaty. Na pierwszy ogień naszykuj;

chlorek sodu	*NaCl,*
węglan sodu	Na_2CO_3
siarczan sodu	Na_2SO_4
azotan sodu	$NaNO_3$.

Zapal palnik gazowy lub lampkę spirytusową i do dolnej wewnętrznej i bezbarwnej części płomienia wprowadź drucik z umieszczoną w uszku próbką badanej substancji.

Pamiętaj jednak, że masz tu do czynienia z bardzo czułą i subtelną metodą analityczną, więc nie bierz do badań całych „wagonów" preparatów. Wielkość próbki wprowadzanej na drucie do płomienia nie powinna

przekraczać ziarenka maku. Tak — powtarzam raz jeszcze — ziarenka maku.

Z chwilą gdy próbka jednej z wymienionych substancji znajdzie się w płomieniu, bezbarwny dotychczas płomień zajaśnieje nagle intensywnym żółtopomarańczowym światłem. Barwa ta utrzymuje się przez długie minuty, jeśli oczywiście drucik z próbką tkwi w płomieniu.

A teraz postaraj się koniec stalowego drucika tak oczyścić, aby sam drut umieszczony w płomieniu nie barwił się już na żółto. Uprzedzam, że będzie to trudne przedsięwzięcie. Dlatego też radzę, odżałuj ten kawałek drucika, który używałeś przed chwilą i do dalszych doświadczeń użyj odcinek nowy.

Drucik trzymaj w płomieniu tak długo, aż przestanie go barwić na żółto. Ten czyściutki już koniuszek drucika umocz w czystej wodzie nalanej do probówki. Gdy drucik wprowadzisz ponownie do płomienia, natychmiast pojawi się krótkotrwały żółty błysk. Poczekaj aż żółta barwa płomienia zniknie, drucik ostudź i ściśnij go dwoma palcami. Po następnym wprowadzeniu do płomienia znowu pojawi się ów tak charakterystyczny dla sodu żółty błysk.

O czym to świadczy?

Właśnie o wszędobylskości związków sodu, wynikającej z doskonałej rozpuszczalności soli tego metalu.

Próbka wody wprowadzona do płomienia powoduje powstanie żółtego błysku, gdyż nawet woda destylowana zawiera w sobie śladowe domieszki związków sodu, m. in. wypłukanego ze ścianek szklanego naczynia. Z kolei dotykając drutu palcami zabrudziłeś go związkami so-

du obecnymi zawsze na naszej skórze (przypominam przy tej okazji, że pot ludzki zawiera kilka procent NaCl).

Na końcu najstaranniej oczyszczonego drucika umieszczać możesz dowolne związki nie zawierające w swym składzie sodu ani jego związków, a za każdym razem po wprowadzeniu do płomienia pojawi się na krócej lub na dłużej żółte zabarwienie.

Czas utrzymania się żółtej barwy płomienia jest miarą zawartości sodu w badanej próbce.

Przeprowadzone przez nas doświadczenia udowodniły nie tylko wszędobylskość sodu, lecz również wykazały, jak prosta, a zarazem czuła jest metoda analizy widmowej.

Wodorotlenek sodu

W domowych warunkach najłatwiej jest otrzymać ten związek działając ***wodorotlenkiem wapnia** (wapno gaszone) **$Ca(OH)_2$**)*, *na węglan sodu (sodę)* ***$NaCO_3$***. Zachodzi wówczas następująca reakcja:



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2\,NaOH,$$

w wyniku której powstaje ***węglan wapnia $CaCO_3$*** oraz ***wodorotlenek sodu NaOH***. Ponieważ reakcję prowadzimy w roztworze wodnym, węglan wapnia, jako całkowicie nierozpuszczalny osiada na dnie i łatwo się da oddzielić od roztworu NaOH.

Przystępując do pracy, 6 g ***węglanu sodu Na_2CO_3*** rozpuść w 25 cm^3 wody. Z kolei 3 g tlenku wapnia *(wapna palonego)* zlasuj 25 cm^3 wody. Oba roztwory zlej

teraz razem do żelaznego naczynia i gotuj całość mieszając przez 10 minut.

Po tym czasie naczynie odstaw i pozwól białemu osadowi opaść na dno. Klarowny płyn, którym jest wodny roztwór NaOH, bardzo ostrożnie odsącz. Zawiera on ok. 50% NaOH. Natomiast, aby otrzymać stały wodorotlenek sodu, roztwór odparowuje się w żelaznym naczyniu, aby usunąć wodę.

Uwaga: *Podczas wszelkich prac z wodorotlenkiem sodu, a zwłaszcza jego gorącymi stężonymi roztworami, musisz zachować wielką staranność i pracować zawsze w okularach ochronnych. Pamiętaj, oczy nie są częścią zamienną.*

Elektroliza na gorąco

Postaramy się teraz otrzymać bardzo skromną, maleńką próbkę metalicznego sodu. Ponieważ w podtytule użyłem słowa „elektroliza", pragnę Ci więc przypomnieć, iż wielkie ilości używanego przez przemysł wodorotlenku sodu otrzymywane są właśnie poprzez elektrolizę wodnego roztworu chlorku sodu. Katodą w takim procesie jest cienka, przepływająca po dnie elektrolizera warstewka rtęci. Na niej to właśnie wydziela się i w niej też natychmiast rozpuszcza się metaliczny sód. Drugą elektrodę w tym procesie, anodę, stanowią zanurzone w solance węglowe pręty. Na nich to z kolei wydziela się gazowy chlor. Otrzymany w elektrolizerze amalgamat sodowy (sód rozpuszczony w rtęci), przechodzi do sąsiedniego naczynia, gdzie styka się z wodą. W wyniku

zachodzącej reakcji, zawarty w rtęci sód rozkłada wodę, wydzielając z niej wodór i tworząc wodorotlenek sodowy:



$$2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2\uparrow,$$

natomiast rtęć jest jedynie biernym obserwatorem nie biorącym udziału w reakcji.

O procesie tym piszę dlatego, aby uchronić się od lawiny Twoich listów i pytań.

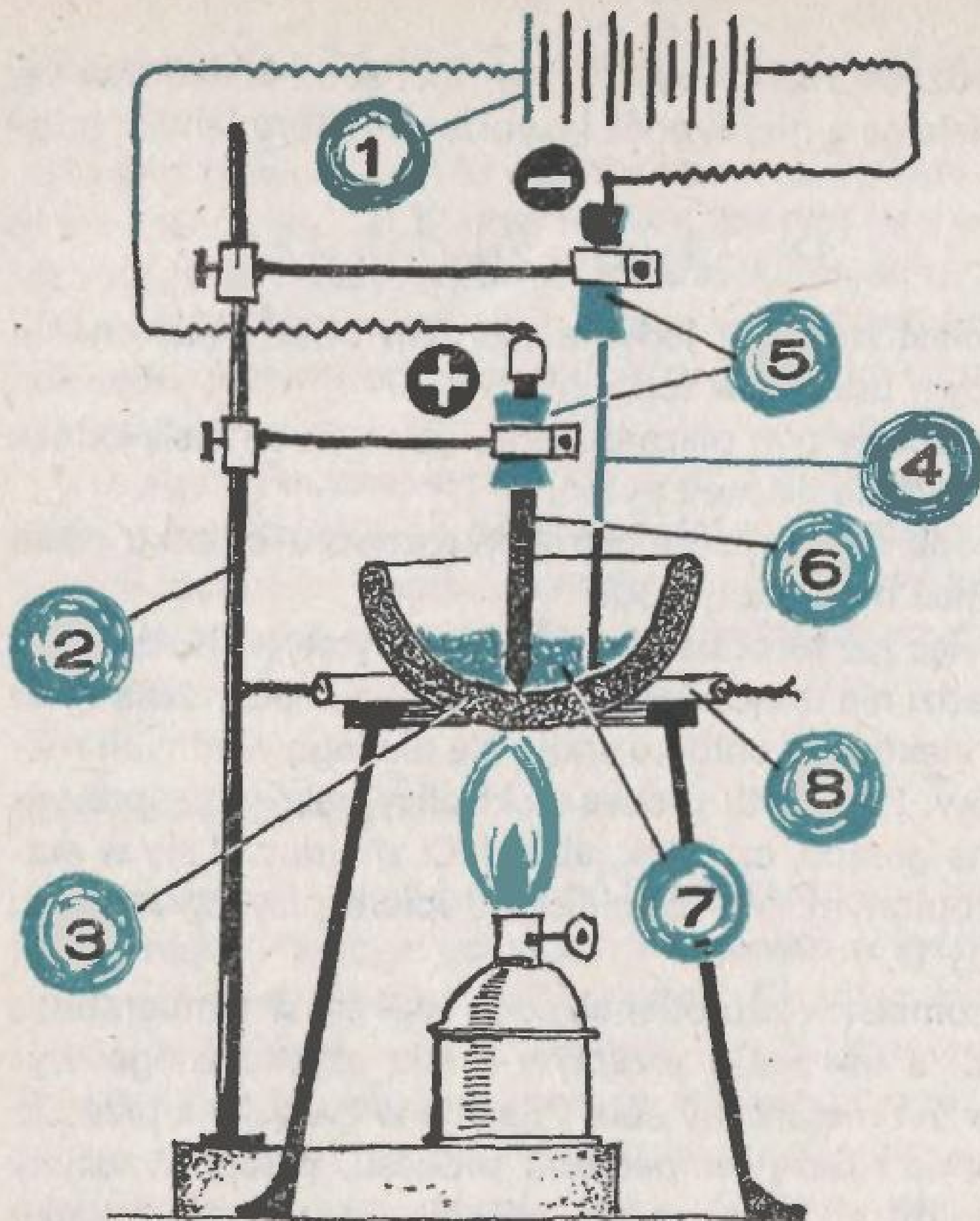
— Jak na drodze elektrolizy roztworu chlorku sodu otrzymać metaliczny sód?

A więc już teraz oświadczam autorytatywnie, iż droga prowadzi nie tędy. Metaliczny sód otrzymać można tylko przez elektrolizę chlorku sodu, ale nie jego wodnych roztworów. Po prostu proces elektrolizy należy przeprowadzić na gorąco, czyli tak, aby NaCl znajdował się w stanie stopionym. Ma to miejsce dopiero przy ogrzewaniu do 801°C.

Natomiast wodorotlenek sodu topi się w temperaturze 318°C, a tak samo przepływ prądu elektrycznego wydziela zeń metaliczny sód. Właśnie w związku z przeszło 3-krotnie niższą temperaturą procesu, przeprowadzimy elektrolizę stopionego nie chlorku, lecz wodorotlenku sodu.

A więc **uwaga**: *wkładasz okulary ochronne, stary fartuch i starasz się o rękawice oraz duży kawałek dykty lub płyty spilśnionej, na której poprowadzisz doświadczenie.*

Wreszcie zabierasz się do dzieła.



1 OGNIWO 8—12 V

2 STATYW

3 TYGIEL

4 STALOWY DRUT Ø1—2 mm

5 IZOLACJA

6 WĘGIELEK

7 WODOROTLENEK SODOWY

8 TRÓJKĄT PORCELANOWY

W trójkącie porcelanowym, leżącym na trójnogu, umieść porcelanowy tygielek. W łapie statywu pionowo zamocuj pałeczkę węglową (ze starej bateryjki), tak aby tkwiła ona w środku tygla i była oparta na jego dnie. Dalej w izolowanym uchwycie zamocuj też na statywie stalowy drut grubości 1—2 mm. Koniec drutu musi się opierać o bok tygielka. Teraz do tygielka wsyp drobno potłuczony zupełnie suchy wodorotlenek sodu.

Pod tygielkiem zapal palnik, po czym pałeczkę węglową połącz z dodatnim, zaś drut stalowy z ujemnym biegunem 8—12 V akumulatora.

Gdy wodorotlenek sodu w tygielku się stopi, rozpocznie się dosyć gwałtowny proces elektrolizy. A więc jeszcze raz przypominam — *okulary są konieczne, a tygiel musisz z daleka otoczyć osłoną z tektury.*

Po 10—15 minutach trwania elektrolizy na gorąco, prąd wyłącz, a palnik zgaś. Uzbrojony w dalszym ciągu w okulary ochronne, a teraz jeszcze na dodatek i w rękawiczki, wydłub z tygla, np. śrubokrętem, zastygłą, zimną już masę. Na dnie tygielka znajdziesz srebrzystą kuleczkę wielkości dużego łebka od szpilki. To jest właśnie nasz metaliczny sód.

Możesz przekonać się o jego miękkości krająć go scyzorykiem.

Z takim trudem otrzymany metaliczny sód, przechowuj w słoiczku pod warstwą nafty. W powietrzu bowiem sód bardzo szybko się utlenia i pokrywa szarą matową warstewką tlenku.





SREBRO	Ag

Gęstość: 10,5 g/cm³ — *Argentum*

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
960,5°C; 1233,5 K	1950°C; 2223 K

Wartościowość: I

Któż i kiedy odkrył srebro, a ściślej, otrzymał po raz pierwszy w stanie wolnym ten metal, pozostanie już chyba na zawsze tajemnicą. Przez długie dziesiątki wie-

ków srebro stanowiło wyłączny surowiec służący do wyrobu najróżniejszych przedmiotów zbytku. W tych czasach wartość srebra dorównywała, a nieraz i przewyższała wartość złota. Dopiero dokonane w XIX w. odkrycia bogatych pokładów rudy srebra w Meksyku, Brazylii i Kanadzie, jak również wielki postęp w metodach wydobywania tego metalu z rud, przyczyniły się do poważnej i systematycznej obniżki cen srebra.

Swoje ogromne obecnie znaczenie w technice srebro zawdzięcza trzem właściwościom — świetnemu przewodnictwu elektrycznemu, bierności chemicznej oraz światłoczułości swych związków.

Z czego otrzymać azotan srebra?

Jednym z bardzo często stosowanych odczynników jest ***azotan srebra $AgNO_3$***.

Zacznijmy więc od tego, iż w aptekach można nabyć tzw. lapis. Są to mlecznobiałe, ciemniejące pod wpływem działania światła, twarde pałeczki, stosowane m. in. do wypalania kurzajek. Lapis składa się z ***azotanu srebra $AgNO_3$***, z małym dodatkiem ***chlorku srebra $AgCl$***.

Ty jednak, jako chemik-hobbista o poważnych aspiracjach, zawsze wolisz sam wykonać odczynnik, gdyż dopiero tą drogą uzyskany związek sprawia Ci prawdziwą satysfakcję. Jednocześnie wiadomo przecież, jak ważne i wielostronne znaczenie w domowym laboratorium i warsztacie modelarza czy majsterkowicza odgrywa azotan srebra. Bo to można z jego pomocą posrebrzyć bom-

bkę na choinkę, wykonać lusterko, wykryć chlorki, nadać przewodnictwo powierzchni tworzywa sztucznego, posrebrzyć jakąś ozdobę mosiężną itd. itd.

Dla Ciebie więc źródłem surowca do wykonania azotanu srebra mogą być zużyte już materiały fotograficzne, a więc błony, płyty oraz roztwory utrwalacza i wszelki złom wyrobów srebrnych.

Identyfikacja srebra

Ale oto stajesz przed problemem, czym i jak szybko sprawdzić, czy dany szczątek cukiernicy, łyżeczki lub puderniczki zawiera chociaż odrobinę srebra?

Jest na to bardzo prosta rada. Mianowicie odrobinę badanego stopu (dosłownie wielkości łebka do szpilki), rozpuść w 2—3 cm^3 kwasu azotowego. Po rozpuszczeniu, roztwór rozcieńcz wodą destylowaną lub deszczówką (nie wolno stosować wody z kranu), do objętości 10 cm^3. Teraz w osobnej probówce rozpuść kilką kryształków ***soli kamiennej — chlorku sodu NaCl*** i 3—5 kropli tego roztworu wpuść do probówki, w której się znajduje próbka rozpuszczonego w HNO_3 badanego stopu.

Jeżeli Twój stop zawierał chociaż trochę srebra, to po dodaniu roztworu NaCl natychmiast wytrąci się biały kłaczkowaty osad. Jest nim ***chlorek srebra,*** powstający w myśl reakcji:



$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + \boldsymbol{AgCl}\downarrow.$$

Radzę dobrze zapamiętać tę reakcję, gdyż przyda Ci się ona na pewno jeszcze nieraz w różnych sytuacjach.

Chlorek srebra jest związkiem tak minimalnie rozpuszczalnym w wodzie, że nie będzie błędem, jeżeli nazwiemy go wręcz nierozpuszczalnym. Dlatego też, jeżeli w jakimkolwiek roztworze znajdą się kationy Ag^+ oraz aniony Cl^-, łączą się natychmiast ze sobą tworząc nierozpuszczalny, charakterystyczny biały osad ***chlorku srebra AgCl.***

Możesz jednak zaprotestować, że biały osad to jeszcze nie dowód obecności srebra, ponieważ białych osadów znamy w chemii mnóstwo.

Racja. Wobec tego odsącz ten biały osad, a po zebraniu z sączka rozpuść go w małej ilości stężonego NH_3aq. Otrzymany roztwór podziel na dwie porcje, po czym do jednej dodaj parę kropel kwasu azotowego, a do drugiej parę kropel jodku potasu. Dodanie HNO_3 powoduje ponowne wytrącenie się białego osadu kłaczkowego AgCl, zaś po dodaniu roztworu KI wytrąca się od razu bladożółty osad AgI.

Aby mieć całkowitą już pewność, osady AgCl i AgI wystaw wraz z sączkami na działanie światła (najlepiej słońca). Po paru minutach oba osady wyraźnie sciemnieją, a po kilku godzinach — sczernieją. Wszystkie te opisane reakcje pozwalają Ci szybko i bezbłędnie wykryć srebro w stopach bądź też roztworach.

Spróbujmy teraz uporządkować nasze wiadomości o reakcjach, jakie dają jony Ag^+, które to reakcje umożliwiają wykrywanie jonów srebra.

a) z roztworów zawierających jony Ag^+ dodatek jakiegokolwiek chlorku powoduje strącanie się białego osadu;

b) biały osad AgCl rozpuszcza się w HN_3aq, a z roztworu zadanego HNO_3 wytrąca się ponownie AgCl;

c) osad AgCl wystawiony na działanie światła ciemnieje;

d) w obecności kationów Ag^+ jony jodu I^- tworzą z nimi nierozpuszczalny w wodzie blądożółty osad AgI;

e) osady chlorku, jodku i bromku srebra rozpuszczają się w tiosiarczanie sodu.

Sprawdzamy działanie utrwalacza

Przygotuj dwie czyste probówki. Do każdej z nich wlej po 0,5 cm^3 8—10% roztworu azotanu srebra i probówki dopełnij wodą destylowaną do 3/4 objętości. Z kolei do obu probówek dodaj po 5 cm^3 stężonego roztworu ***soli kamiennej NaCl.***

Oczywiście w obu probówkach wytrąci się natychmiast dobrze Ci już znany biały osad ***chlorku srebra AgCl.*** Po silnym wstrząśnięciu probówkami pozwól osadom opaść na dno, po czym zlej klarowną ciecz, a osady, każdy osobno przenieś na sączki z bibuły.

W czasie gdy osady AgCl pozbywają się na sączkach wody, wykonaj 40 cm^3 stężonego wodnego roztworu tiosiarczanu sodu. Związek ten o wzorze $Na_2S_2O_3$ w postaci dużych bezbarwnych kryształów nabyć można w każdym sklepie z artykułami fotograficznymi. W przypadku braku czystego tiosiarczanu sodu, można również użyć łatwy do nabycia paczkowany w porcje po 400 g tzw. kwaśny utrwalacz. Głównym składnikiem utrwala-

cza kwaśnego jest tiosiarczan sodu, zaś pozostałe składniki nas specjalnie nie interesują, gdyż ich zadaniem jest tylko zwiększenie trwałości roztworów.

Teraz osad z jednego sączka przenieś do małej zleweczki lub parowniczki i zalej 20 cm³ sporządzonego poprzednio stężonego roztworu tiosiarczanu sodu. Biały osad chlorku srebra mieszaj pręcikiem szklanym aż do całkowitego rozpuszczenia.

Z kolei drugą porcję odsączonego chlorku srebra rozłóż cienką warstewką na bibule i wystaw na działanie światła. Najlepiej jest osad wyłożyć na słońce. Gdy jest pochmurno, chlorek srebra umieść tuż pod silną żarówką. Osad poddawaj działaniu światła tak długo, aż wyraźnie sczernieje. Przybranie barwy czarnej sygnalizuje Ci, że część chlorku srebra pod wpływem działania światła uległa już fotochemicznemu rozkładowi, przy czym wydzieliły się cząstki wolnego metalicznego srebra.

Sczerniały osad przenieś do małego naczynka i zalej pozostałą porcją 20 cm³ stężonego roztworu tiosiarczanu sodu. Teraz jednak nie pomoże nawet najdłuższe mieszanie. Czarny osad się nie rozpuszcza.

A więc wszystko się zgadza. W tiosiarczanie sodu rozpuszcza się tylko nienaświetlony, czyli nierozłożony fotochemicznie chlorek (jodek lub bromek) srebra. Na tym właśnie polega rola utrwalacza, iż usuwa on z materiału fotograficznego jeszcze światłoczułe składniki, a więc chlorki, bromki i jodki srebra.

Jeżeli posiadasz kawałeczek nienaświetlonej błony zwojowej lub papieru do odbitek, możesz wykonać inne doświadczenie.

W ciemności skrawek błony lub papieru umieść na 10 minut w stężonym roztworze tiosiarczanu sodu. Po opłukaniu wodą skrawek błony czy też papieru możesz dowolnie już długo trzymać na pełnym świetle bez obawy sciemnienia. Nic dziwnego, przecież tiosiarczan sodu wypłukał z nich całą ilość zawartych tam światłoczułych związków srebra.

Nasze doświadczenia z tiosiarczanem sodu potwierdzają ponadto informację, iż jednym ze źródeł związków srebra niezbędnych do otrzymania azotanu srebra może być właśnie stary zużyty już utrwalacz.

Azotan srebra ze starych materiałów fotograficznych

Do tego celu nadają się stare klisze (na szkle), błony zwojowe oraz papier. Materiały te umieść w naczyniu z gorącym, 10—15% wodnym roztworem ***sody — węglanem sodu Na_2CO_3***. Po 10-minutowym namoczeniu emulsja zawierająca srebro daje się już łatwo zeskrobać patyczkiem.

Zebraną w ten sposób emulsję przenieś do parowniczki lub lepiej tygielka i wysusz. Następnie suchy osad musisz ogrzewać dalej, aż zacznie się zwęglać. Po dokładnym wyprażeniu główny składnik emulsji, żelatyna, ulegnie rozkładowi.

Wyprażony osad po studzeniu zalej 20 cm^3 stężonego kwasu azotowego, po czym całość ogrzewaj mieszając.

Rozpuszczeniu w kwasie azotowym ulega metaliczne srebro, jak też i tlenek srebra, powstające częściowo

podczas prażenia osadów. Nierozpuszczalne natomiast pozostają resztki zwęglonej żelatyny. Teraz roztwór rozcieńcz 80 cm³ wody destylowanej (lub świeżej deszczówki) i przesącz.

Tak otrzymany klarowny przesącz będzie to jeszcze trochę zanieczyszczony roztwór azotanu srebra. Aby uchronić go przed rozkładem, przelej go do buteleczki ze szkła ciemnego.

Srebro o dziwnym wyglądzie

Masz już azotan srebra, ale widzę, że Twój apetyt rośnie i chciałbyś otrzymać teraz chociaż maleńką próbkę czystego srebra. Proszę bardzo. Sprawa jest łatwiejsza niż się spodziewasz.

Pracę musisz zacząć od strącenia osadu ***chlorku srebra AgCl.***

Świeżo odsączony, mokry jeszcze osad chlorku srebra przenieś do małej zlewki i wrzuć drobno pokrojone kawałeczki blachy cynkowej lub aluminiowej. Z kolei mieszaninę AgCl z cynkiem lub aluminium zalej 10—15 cm³ 10% kwasu solnego. Cynk lub aluminium rozpuszczając się w kwasie wydzielają wodór, który redukuje AgCl do metalicznego srebra:



$$Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$



$$2\,Al + 6\,HCl \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2\uparrow$$



$$H_2 + 2\,AgCl \rightarrow 2\,Ag\downarrow + 2\,HCl.$$

Aby reakcja zachodziła szybciej, trzeba chlorek srebra mieszać od czasu do czasu pręcikiem szklanym.

Ale oto poważna niespodzianka. Wydzielające się w wyniku tej reakcji metaliczne srebro jest zupełnie niepodobne do metalu, który przecież wszyscy dobrze znamy. Zamiast lśniącego, mlecznometalicznego połysku, w zleweczce pojawił się szaroczarny proszek. A jednak zapewniam Cię uroczyście, iż właśnie ten proszek jest czyściutkim srebrem. Jego zaskakujący, niecodzienny wygląd spowodowany jest natomiast znacznym rozdrobnieniem cząstek.

Gdy wydzielone srebro przyjmie jednolitą szarą barwę oraz nie dostrzeżesz już białych miejsc (resztki AgCl), redukcja jest ukończona. Pozostałe nierozpuszczone większe kawałki cynku lub aluminium wyjmij ze srebra, a mniejsze rozpuść przez dodanie nieco kwasu solnego.

Gdy dodanie kwasu nie będzie już powodowało wydzielania się banieczek gazu, jest to wskazówka, iż cynku czy aluminium nie ma już w srebrze.

Po parominutowym odstaniu się, roztwór ostrożnie zlej (zawiera on głównie ***chlorek cynku*** $ZnCl_2$ lub ***glinu*** $AlCl_3$), a metaliczne srebro w stanie sproszkowanym przemyj dokładnie gorącą wodą.

W ten sposób otrzymałeś chemicznie czyste srebro w proszku.

Jeżeli dysponujesz dmuchawką oraz kawałeczkiem węgla drzewnego, możesz pokusić się o stopienie proszku w jedną kuleczkę.

Na płaskiej powierzchni węgla drzewnego wytnij zagłębienie wielkości ziarenka grochu. Do zagłębienia nasyp otrzymany proszek metalicznego srebra zmieszany

1:1 z ***czteroboranem sodu,*** czyli popularnym ***boraksem*** $Na_2B_4O_7$.

Dmuchawką skieruj płomień palnika na mieszaninę. Początkowo ogrzewaj ostrożnie. Gdy boraks przestanie się już pienić, mieszaninę ogrzewaj płomieniem możliwie jak najsilniejszym. Gdy temperatura mieszaniny uzyska 950°C, stopi się w oka mgnieniu w jedną błyszczącą, rozżarzoną kulkę.

Po ostudzeniu kuleczkę metalicznego srebra musisz oczyścić scyzorykiem z pokrywającej ją warstewki szkliwa boraksowego.

Ostrożnie z $AgNO_3$

Eksperymentując z $AgNO_3$ musisz zawsze pamiętać, iż te na pozór niewinne kryształki bądź też ich bezbarwny wodny roztwór plamią, i to w sposób nie do usunięcia, wszystko co będzie w ich zasięgu. Wiąże się to z nietrwałością azotanu srebra, który stosunkowo łatwo ulega rozkładowi.

Jednak reakcję tę wywołuje i przyspiesza nie tylko światło. Wystarczą mianowicie nawet ślady jakiejś substancji organicznej, a już nasz $AgNO_3$ czernieje.

Pytasz o przykład?

Wystarczy kropelką roztworu $AgNO_3$ zwilżyć skórę, papier czy tkaninę. Po pewnym czasie wystąpi czarna, nie do usunięcia plama. Pół biedy, gdy plama taka pojawi się na Twoich palcach czy dłoni. Wraz ze stale złuszczającym się naskórkiem zniknie ona po paru dniach.

Natomiast z papieru, drewna lub tkaniny plama taka jest praktycznie biorąc — nie do usunięcia. Dlatego też z $AgNO_3$ musisz pracować bardzo ostrożnie.

Z drugiej jednak strony, wykorzystując swoiste właściwości $AgNO_3$, możesz z jego pomocą wykonać doskonałe, niezmywalne tusze stosowane np. do znakowania bielizny. A oto przepisy:

1) W 100 cm^3 wody destylowanej rozpuść 20 g azotanu srebra, a następnie 20 g białej dekstryny. Do mieszaniny tej należy następnie dodać 50 cm^3 10% wodorotlenku amonu i 20 g sadzy. Po dodaniu sadzy całość długo i starannie mieszaj, rozcierając jak najdokładniej grudki sadzy.

Sporządza się osobno 2 płyny:

a) w 54 cm^3 10% wodorotlenku amonu rozpuszcza się 20 g azotanu srebra,

b) w 70 cm^3 wody rozpuszcza się 20 g dekstryny oraz 30 g węglanu sodu Na_2CO_3.

Dopiero bezpośrednio przed użyciem oba płyny zlewa się razem, wystawia na światło słoneczne, a gdy roztwór sciemnieje, można nim znaczyć bieliznę.

Rozkład na błyszcząco

Czarne tusze do bielizny są przykładem rozkładu $AgNO_3$ z wydzieleniem maleńkich bezpostaciowych cząstek srebra.

Jeżeli jednak rozkład $AgNO_3$ przeprowadzimy tak, aby cząstki wydzielonego srebra układały się w sposób upo-

rządkowany, wówczas powstanie lśniąca lustrzana powłoka.

Inaczej mówiąc, postaramy się teraz opanować sztukę chemicznego srebrzenia szkła.

Według przepisów, które za chwilę przeczytasz, można srebrzyć szkło, np. bombki choinkowe, probówki, kolbki, lustra itp. oraz tworzywa sztuczne i inne nieprzewodniki, jak drewno, gips itd. Zwracam jednak uwagę, iż szkło po dokładnym umyciu i odtłuszczeniu nadaje się od razu do srebrzenia, natomiast pozostałe materiały, w zależności od ich rodzaju, wymagają specjalnego przygotowania powierzchni.

W skład wszystkich recept na chemiczne srebrzenie wchodzą:

a) amoniakalny roztwór azotanu srebra,

b) roztwór redukujący.

Reduktorami być mogą: cukier spożywczy, czyli sacharoza, formaldehyd (formalina), winiany (sole kwasu winowego), hydrazyna, trietanolamina. Z uwagi na dostępność surowców, ograniczymy się tylko do dwu pierwszych.

Uwaga: Amoniakalnych roztworów $AgNO_3$ nie wolno przechowywać, gdyż mogą eksplodować. *Wykonujesz je bezpośrednio przed srebrzeniem, po czym natychmiast po pracy do reszty niezużytego roztworu musisz dodać kwas solny, aby wytrącić AgCl.*

Na początek reduktorem będzie cukier.

Przygotuj oddzielnie 2 roztwory:

1) W 100 cm³ wody destylowanej rozpuść 15 g $AgNO_3$. Osobno w 100 cm³ wody rozpuść 10 g ***wodo-***

rotlenku potasu KOH. Przed srebrzeniem na każde 15 cm^2 srebrzonej powierzchni weź 40 cm^3 roztworu $AgNO_3$ i dodawaj po kropli wodny roztwór ***amoniaku*** ***NH_3aq*** aż pocznie się strącać czarny osad. Następnie dodaj 20 cm^3 roztworu KOH i tyle kropel NH_3aq, aby wytrącony osad się rozpuścił.

2) W 100 cm^3 wody rozpuść 10 g cukru, dodaj 1,5 cm^3 stężonego kwasu siarkowego lub azotowego i całość gotuj przez 5 minut.

Do srebrzenia na 6 cm^3 roztworu soli srebra bierze się 1 cm^3 roztworu cukru.

A teraz reduktorem jest formalina.

I znów mamy dwa roztwory:

1) 2 g $AgNO_3$ rozpuść w 10 cm^3 wody, dodaj po kropli wodorotlenek amonu w takiej ilości, aby początkowo wytrącony czarny osad uległ rozpuszczeniu. Następnie dodaj wody do objętości 100 cm^3.

2) 5,2 cm^3 handlowej 40% formaliny rozcieńcz wodą do objętości 100 cm^3.

Do srebrzenia oba te roztwory miesza się w stosunku 1 : 1.

O samym srebrzeniu

Szkło przeznaczone do srebrzenia musi być bardzo dokładnie umyte i odtłuszczone. Najlepszym środkiem do mycia, a zarazem i odtłuszczania powierzchni jest mieszanina chromowa.

A potem, gdy przystępujesz już do samego srebrzenia np. bombki lub probówki, to wlewasz do nich oba roztwory w podanej proporcji, po czym umieszczasz je w naczyniu z wodą o temperaturze 40—45°C.

Przy srebrzeniu innych przedmiotów umieszcza się je w naczyniu szklanym i zalewa mieszaniną obu roztworów.

Srebrzenie trwa około 15 minut.

Pamiętaj, że mokra jeszcze warstewka srebra jest bardzo mało wytrzymała mechanicznie. Aby ją wzmocnić, po wysuszeniu pokrywa się ją warstewką *lakieru nitro.*



WAPŃ

Ca

Calcium

Gęstość
1,55 g/cm³

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
810°C; 1083 K	1200°C; 1473 K

Wartościowość
II

Z wapniem, a ściślej biorąc z jego związkami, nie będziesz miał najmniejszych kłopotów natury zaopatrzeniowej. Odkryty przez chemika angielskiego Davy'ego w

1808 roku, wapń należy do pierwiastków bardzo popularnych i bogato występujących na Ziemi. Szacunkowo oblicza się, iż stanowi on 3,39% skorupy ziemskiej.

Niestety, o ile zdobycie bądź też wykonanie licznych związków wapnia nie nastręcza żadnych trudności, o tyle otrzymanie wapnia w stanie czystym jest w warunkach domowego laboratorium niewykonalne.

Zagadka trzech kwasów

Wyobraź sobie, iż stajesz przed następującym problemem chemicznym. W trzech naczyniach masz wodne roztwory kwasu solnego, siarkowego i azotowego. Na żadnym z tych naczyń nie ma ani etykietki, ani też jakichkolwiek napisów. Tymczasem potrzebny Ci jest roztwór kwasu siarkowego. Co w takim przypadku należy zrobić, jak w sposób szybki i prosty zidentyfikować kwas siarkowy?

Oczywiście, gdyby roztwory wymienionych kwasów były stężone, wówczas ich identyfikacja nie nastręczałaby większej trudności, bowiem wiemy, że np. stężony kwas siarkowy jest gęstą, oleistą cieczą dwukrotnie cięższą od wody. Z kolei stężony kwas azotowy jest najczęściej lekko brunatny, na skutek rozpuszczonych w nim tlenków azotu.

Ba, ale Ty masz do czynienia z roztworami rozcieńczonymi, ot powiedzmy 3—5%.

Wobec tego nie ma innej rady i trzeba uciec się do jakichś prostych charakterystycznych reakcji analitycznych. Jak pamiętasz z rozdziału poprzedniego, z roztwo-

ru ***azotanu srebra*** $\boldsymbol{AgNO_3}$, wszystkie związki dysocjujące w roztworach wodnych z utworzeniem anionu Cl^- strącają biały serowaty i nierozpuszczalny osad ***chlorku srebra AgCl.***

A więc, jeżeli do roztworu $AgNO_3$ dodasz np. roztwór HCl, wówczas natychmiast zajdzie reakcja:



$$AgNO_3 + HCl \rightarrow HNO_3 + AgCl\downarrow$$

i wytrąci się biały osad AgCl.

No tak, ale opisana reakcja nie pozwoli nam na odróżnienie kwasu siarkowego od azotowego, a jedynie umożliwi zidentyfikowanie i wyeliminowanie kwasu solnego.

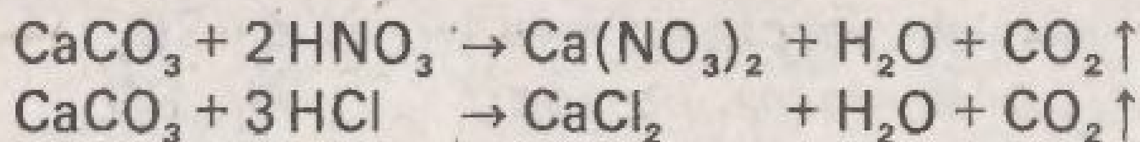
A więc musimy znaleźć i wykorzystać jakąś inną reakcję charakterystyczną dla kwasu siarkowego.

Za pomocą związków wapnia

Aby rozwiązać postawiony poprzednio problem, musisz wykonać odpowiednie odczynniki. W tym celu do zlewki wsyp pokruszoną skorupkę od jajka kurzego i zalej kwasem solnym lub azotowym. Od dodania jednego z wymienionych kwasów rozpocznie się natychmiast bardzo gwałtowna reakcja, a zawartość zlewki będzie się burzyć i pienić.

Głównym składnikiem skorupki jajka jest ***węglan wapnia*** $\boldsymbol{CaCO_3}$. Pod wpływem działania kwasów (nawet słabego kwasu octowego), węglany ulegają rozkładowi z wydzielaniem dwutlenku węgla. W Twoim kon-

kretnym przypadku, w zależności od rodzaju użytego kwasu, zachodzi reakcja:



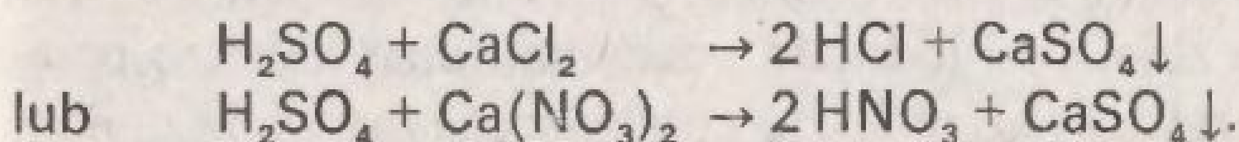
$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3 + 3\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

a więc otrzymujesz roztwór azotanu lub chlorku wapnia.

Teraz do trzech probówek nalej po 5 cm^3 rozcieńczonych (3—5%) roztworów HCl, HNO_3 i H_2SO_4. Do probówek tych dodaj po parę kropli roztworu chlorku lub azotanu wapnia.

Z łatwością zauważysz, iż w jednej probówce z kwasem zawartość mętnieje, a po paru minutach na dno opadnie biały, drobniutki osad.

Takie objawy dowodzą, iż w tej właśnie probówce znajdował się roztwór kwasu siarkowego. Związek ten reagując z dowolną rozpuszczalną w wodzie solą wapniową, wytwarza natychmiast biały, praktycznie biorąc nierozpuszczalny osad ***siarczanu wapnia*** $CaSO_4$. Reakcję tę możemy zapisać równaniem:



$$H_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow 2\,HCl + CaSO_4\downarrow$$
lub $$H_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow 2\,HNO_3 + CaSO_4\downarrow.$$

Jako bystry obserwator i logicznie rozumujący eksperymentator, pragniesz wyciągnąć jeszcze i dalszy wniosek. Sądzisz, iż nierozpuszczalny osad $CaSO_4$ powinien powstawać zawsze, gdy w wodnych roztworach spotykają się kationy Ca^{2+} z anionami SO_4^{2-}.

No cóż, wniosek jest logiczny, ale spróbujmy go potwierdzić doświadczalnie.

W tym celu do 3 probówek nalej po 10 cm^3 wody, po czym kolejno wsyp do nich:

1) kryształek ***siarczanu miedzi (II)*** ***$CuSO_4$***,
2) kryształek ***siarczanu sodu*** ***Na_2SO_4***,
3) kryształek ***siarczanu cynku*** ***$ZnSO_4$***.

Następnie po rozpuszczeniu się tych soli, do każdej probówki dodaj po parę kropli roztworu chlorku lub azotanu wapnia. Po paru minutach w każdej z probówek na dnie osiądzie taki sam biały osad.

A więc teoria zgadza się z praktyką. Reasumując nasze doświadczenie zapamiętaj, że aniony SO_4^{2-} są świetnymi detektywami, wykrywającymi nawet ślady kationów Ca^{2+}. I odwrotnie — kationy Ca^{2+} szybko i chętnie tworzą biały osad $CaSO_4$ z anionami SO_4^{2-}.

Warto więc, abyś zapamiętał tę prostą, lecz ważną reakcję analityczną.

Dwuwodny, półwodny i bezwodny

Otrzymany w poprzednich doświadczeniach siarczan wapnia zbierz do jednego naczynia i starannie go przemyj. Jeżeli jest go mało, to strąć jeszcze raz większą ilość $CaSO_4$ tak, aby mieć mokrego osadu co najmniej 50 cm^3. Po dokładnym przemyciu wodą, Twój biały osad odsącz i wysusz w temperaturze pokojowej.

Pomimo że tego nie widać, każda cząsteczka siarczanu wapnia zawiera teraz dwie cząsteczki wody krystalicznej, czyli jej wzór jest taki:



$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O.$$

Około 10 g $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ wsyp do zleweczki, ustaw ją w łaźni olejowej i ogrzewaj często mieszając do temperatury 130—160°C. Ogrzewanie w podanej temperaturze musi trwać ok. 30 minut. Po tym czasie zawartość zlewki ochłodź i zarób wodą na gęste ciasto. Ale trzeba się spieszyć, prawda? Oto Twoje ciasto niemal w oczach zaczyna twardnieć. Nie ma w tym nic dziwnego, siarczan wapnia upomniał się tylko o zabraną mu wodę. Bowiem, gdy ogrzewałeś dwuwodny siarczan wapnia w temp. 107°C traci on jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej





$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{107^\circ C} CaSO_4 \cdot H_2O + H_2O.$$

Tak powstały związek $CaSO_4 \cdot H_2O$ zwiemy siarczanem wapnia jednowodnym.

Natomiast, gdy temperatura ogrzewania będzie wynosiła 130—160°C, ale nie więcej niż 180°C, wówczas siarczan wapnia traci całkowicie swoją wodę krystalizacyjną i przechodzi w bezwodny $CaSO_4$. W tym stanie

siarczan wapnia zarobiony z wodą daje ciastowatą masę, która w przeciągu mniej więcej 10 minut całkowicie i nieodwracalnie twardnieje. Dlaczego?

Nie ma co już tego dłużej obwijać w bawełnę. Otrzymałeś w sposób syntetyczny po prostu zwykły gips.

Produkcja gipsu polega bowiem na prażeniu w temperaturze do 160°C naturalnego pospolitego minerału $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Jeżeli jednak podczas prażenia temperatura przekroczy 350°C, wówczas powstanie odmiana $CaSO_4$ bezpostaciowa, która już niestety nie posiada zdolności ponownego przyłączenia wody. Taki przeprażony gips zwany jest „martwym", bowiem utracił właściwości twardnienia po zarobieniu go wodą.

Jeszcze o reakcjach charakterystycznych

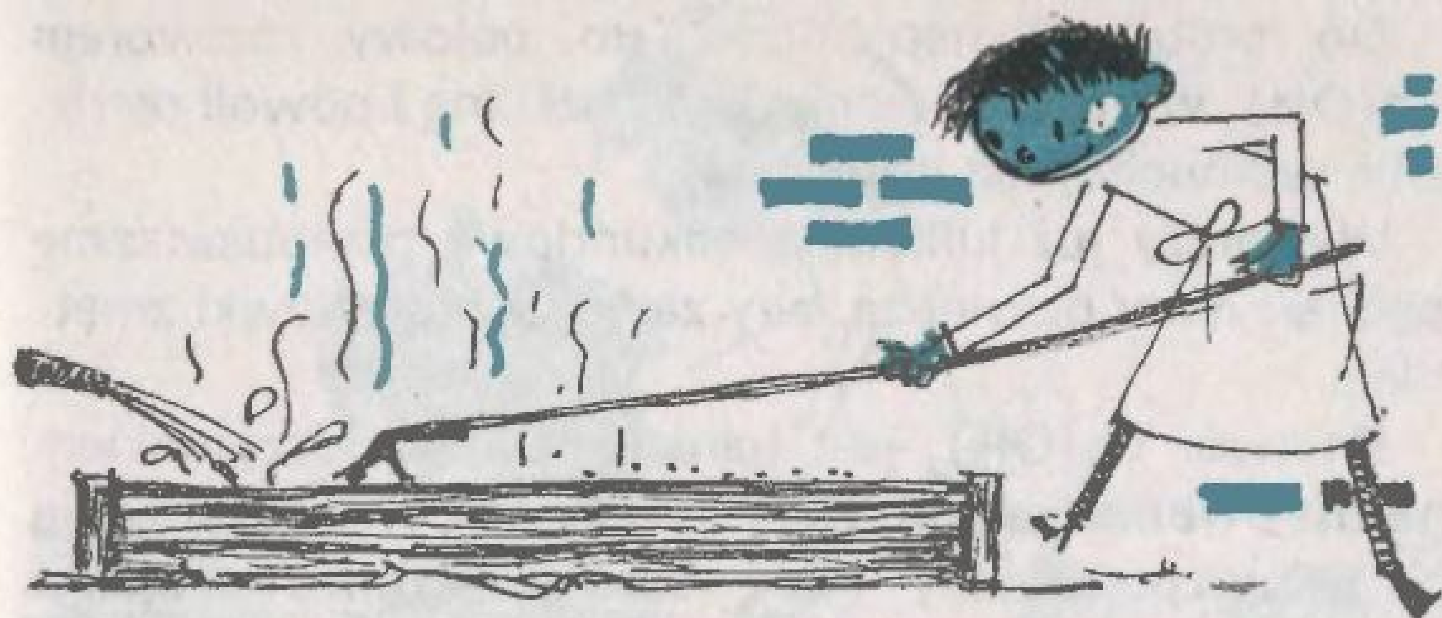
Postaraj się o 20—30 g zwykłego budowlanego wapna gaszonego. Jest to przeważnie gęsta substancja o konsystencji śmietany lub kremu. Jak zapewne pamiętasz, tzw. wapno gaszone otrzymuje się przez zarobienie wodą wapna palonego. Aby jednak nie było nieporozumień, cofnijmy się jeszcze o jeden krok.

W kamieniołomach wydobywany jest tzw. kamień wapienny, czyli mniej lub więcej zanieczyszczony ***węglan wapnia*** $CaCO_3$. Prażony w wysokiej temperaturze węglan wapnia rozkłada się dając tlenek wapnia oraz dwutlenek węgla:



$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{temp.}} CaO + CO_2.$$

Tlenek wapnia CaO, to właśnie pospolite wapno palone.



Z kolei wapno palone zalane wodą daje nam wapno gaszone:



$$CaO + H_2O \rightarrow \boldsymbol{Ca(OH)_2},$$

czyli ***wodorotlenek wapnia.***

Związek ten jest w wodzie mało rozpuszczalny i dlatego często wapno gaszone wygląda jak śmietana.

A teraz około 5 g „śmietany" wapna gaszonego umieść w zlewce i dodaj 200 cm^3 wody.

Po dokładnym wymieszaniu całości odstaw zlewkę na kilkanaście minut tak, aby nierozpuszczalny osad opadł na dno. Gdy to nastąpi, zlej klarowny, często lekko zielonkawy roztwór i przesącz go. Jest nim wodny roztwór $Ca(OH)_2$. Roztwór ten musisz przechowywać w naczyniu zamykanym korkiem gumowym.

Do probówki wlej 10 cm^3 roztworu $Ca(OH)_2$, po czym dodaj 5—8 cm^3 wody sodowej, lemoniady lub piwa. Po wstrząśnięciu probówką zauważysz, iż jej zawartość zmętniała, po czym na dno opadnie biały subtelny proszek.

Do probówki napełnionej do połowy roztworem $Ca(OH)_2$ wprowadź cienką rurkę szklaną i powoli ostrożnie wdmuchuj nią powietrze.

Wystarczy już kilkunastosekundowe przepuszczanie pęcherzyków powietrza, aby zawartość probówki zmętniała.

Roztwór $Ca(OH)_2$ jest bardzo czułym odczynnikiem na ***dwutlenek węgla CO_2***. Reagując z tym gazem daje on nierozpuszczalny biały osad ***węglanu wapnia $CaCO_3$***:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O.$$

Roztwór $Ca(OH)_2$ wykrył więc CO_2 w wodzie sodowej, piwie, lemoniadzie, a nawet w powietrzu uchodzącym z naszych płuc.

Na zakończenie warto jeszcze poznać zachowanie się związków wapnia w płomieniu.

W tym celu starannie oczyszczony i wyprażony drucik żelazny zanurz w roztworze $CaCl_2$ i umieść w nieświecącej, dolnej części płomienia.

Natychmiast płomień zabarwi się na kolor ceglastoczerwony. Zapamiętaj tę barwę, gdyż jest ona bardzo charakterystyczna dla związków wapnia.



WĘGIEL	C

Carboneum

Gęstość
168 g/cm³

Temp. topnienia
3500°C; 3773 K

Temp. wrzenia
4200°C (?); 4473 K (?)

Wartościowość
IV

Nazwisko odkrywcy naszego obecnego bohatera nie jest znane. Węgla w skorupie ziemskiej jest stosunkowo niewiele, gdyż pierwiastek ten stanowi zaledwie 0,87%.



2237 km^3

Tym niemniej dzięki ogromnemu rozpowszechnieniu (13 miejsce) węgiel spotykamy dosłownie na każdym kroku. Według szacunkowych danych, 16-kilometrowej grubości warstwa skorupy ziemskiej oraz znajdujące się na niej morza, jak też i atmosfera, zawierają 28 000 bilionów ton węgla. Z tego stanowią:

węglany (wapienie, dolomity itd.)	—	14000 bil. ton
łupki	—	8000 bil. ton
dwutlenek węgla w wodach oceanów	—	27 bil. ton
dwutlenek węgla w atmosferze	—	0,6 bil. ton
pokłady węgla i ropy naftowej	—	5 bil. ton
organizmy żywe	—	0,27 bil. ton

Z węgla zawartego w organizmach żywych niemal 99% przypada na rośliny, zaś tylko 1% na ludzi i zwierzęta.

Obliczono, że objętość roślinności całej kuli ziemskiej wynosi 2237 km^3, natomiast ludzie i zwierzęta razem nie wypełniliby nawet szczelnie 1 km^3.

Swoisty lep

Spośród wielu ważnych i ciekawych fizykochemicznych właściwości węgla, na szczególną uwagę zasługuje adsorbcja. Inaczej mówiąc, odpowiednio spreparowany węgiel jest zdolny zatrzymywać na swojej powierzchni (właśnie adsorbować), cząsteczki wielu różnych substancji chemicznych.

To zatrzymywanie cząsteczek ciał na powierzchni węgla porównać można najlepiej z lepem na muchy. Skoro bowiem cała powierzchnia lepu pokryje się już szczelnie warstwą owadów, następne nie mogą się już przylepić. Podobnie jest i z węglem — jego zdolność adsorbcji jest ściśle określona i zależy od... Zresztą przekonaj się o tym sam.

Do ok. 50 cm^3 wody wpuść 2—3 krople atramentu.

Tak zabarwionym płynem napełnij małą probówkę, która za chwilę spełniać będzie rolę obiektywnego świadka i dowodu rzeczowego. Teraz do naczynia z zabarwionym płynem wsyp łyżkę węgla aktywnego (można go nabyć w każdej aptece). Całość starannie wymieszaj, po czym przesącz przez bibułę. Przesącz będzie już zupełnie bezbarwny i klarowny. Masz już więc objaw działalności węgla.

Oho, widzę, że masz jednak pewne wątpliwości. Mianowicie w odbarwieniu wody doszukujesz się udziału bibuły filtracyjnej. No cóż. Trzeba więc rozwiać Twoje wątpliwości.

Weź przeto ciecz odlaną poprzednio do probówki i przesącz ją przez świeżo wykonany sączek z bibuły. Jaki

jest efekt doświadczenia? Negatywny. Niestety, bibuła nie jest w stanie zatrzymać maleńkich cząsteczek barwnika i tym samym barwa roztworu jest táka sama po sączeniu, jak i przed tą operacją. Nie da się więc podważyć odbarwiającej roli węgla aktywnego.

Gdy to stwierdzenie mamy już za sobą, spróbuj do 3—5 probówek z odmierzonymi takimi samymi porcjami węgla aktywnego, wlewać po 10 cm^3 wody i dodawać 1, 2, 3 itd. krople atramentu. Po wymieszaniu i przesączeniu przekonasz się, że powyżej pewnej ilości kropli atramentu, węgiel aktywny nie jest już w stanie odbarwić roztworu. Po prostu lep został zatkany, czyli została już przekroczona granica zdolności adsorbcyjnych węgla.

A teraz gazy

A czy węgiel aktywny zatrzymać może tylko cząsteczki ciał stałych?

Zaraz się o tym sam przekonasz. Po pierwsze musisz zbudować aparaturę, która składa się ze źródła powietrza, którym może być nadmuchana dętka rowerowa, dalej z naczynka z benzyną oraz kolumny pochłaniającej. Zadaniem naczynka jest wytwarzanie par benzyny powstających pod wpływem przedmuchiwania tej cieczy powietrzem. Z kolei pary benzyny wprowadzane są od dołu do kolumny pochłaniającej. Tą szumną i poważnie brzmiącą nazwą określiłem 30—40 cm odcinek rurki 15—20 mm, szklanej, napełnionej węglem aktywnym.

Ale teraz **uwaga**: Na dnie kolumny pochłaniającej

umieść drobno dziurkowany krążek tektury, a na nim dosłownie jeden płatek ligniny. Dopiero na ten krążek możesz sypać 20 cm warstwę węgla. Do Twego doświadczenia najodpowiedniejszy będzie węgiel aktywny granulowany lub w kawałeczkach. Nasyp go luźno i nie ubijaj, po czym dmuchając lekko od dołu sprawdź, czy powietrze może swobodnie przepływać przez tak już wypełnioną kolumnę.

Teraz z kolei **zgaś palnik, maszynkę i jeśli w pobliżu nie ma źródła ognia,** do naczynka wlej do 1/3 jego pojemności czystą benzynę ekstrakcyjną (nie wolno używać benzyny samochodowej).

Przypominam raz jeszcze — **od tej chwili w pomieszczeniu Twoim nie może się palić żaden palnik gazowy, lampka spirytusowa czy nawet kuchenka elektryczna.**

Gdy wszystko jest już gotowe, nadmuchaj dętkę, połącz ją z naczynkiem i ściskaczem i tak reguluj wypływ powietrza, aby przez naczynko z benzyną przepływał powolny, umiarkowany strumień powietrza (1—2 pęcherzyki na sekundę).

Nie łącząc jeszcze wylotu rurki od naczynka z kolumną pochłaniającą, powąchaj powietrze uchodzące z rurki. Z łatwością poczujesz tak charakterystyczny zapach benzyny.

A teraz połącz wylot rurki z kolumną pochłaniającą i powąchaj powietrze opuszczające górną kolumnę. Tu już najsubtelniejsze nawet powonienie nic nie wykryje.

Warto jeszcze zaznaczyć początkowy poziom benzyny w naczynku. Skoro skończy się powietrze w dętce, na-

dmuchaj ją ponownie i dalej przepuszczaj powietrze przez naczynko. Czynność tę powtarzaj tak długo, aż u wylotu kolumny pochłaniającej poczujesz wyraźny zapach benzyny.

Teraz rzut oka na naczynko pozwoli Ci na stwierdzenie, że ubyło z niego sporo benzyny. Gdzie się ona podziała? Po prostu jej pary zostały zatrzymane, czyli zaadsorbowane na powierzchni węgla w kolumnie. Dopiero gdy cała powierzchnia węgla została już zablokowana częsteczkami benzyny, kolumna przestała pochłaniać jej pary. Jeśli byś teraz od dołu kolumny przepuścił powolny strumień gorącej pary wodnej, to możesz odzyskać całą ilość benzyny zatrzymanej na węglu.

I oto natrafimy na drugą ważną cechę węgla aktywnego. Mianowicie, ilość gazów zatrzymywanych na jego powierzchni ściśle zależy od temperatury. Im temperatura jest niższa, tym adsorbcja gazów bardziej wzrasta. Odwrotnie, w temperaturze około 100°C zdolność zatrzymywania gazów na powierzchni węgla spada niemal do O. (Przykładowo: 1 g węgla aktywnego chłodzony ciekłym powietrzem w temp. O°C tylko 15 cm^3.)

Na tych właściwościach opiera się jedno z technicznych zastosowań węgla aktywnego. I tak, wyprodukowany gaz świetlny zawiera pewną ilość par benzenu. Gaz taki przepuszcza się przez kolumny napełnione zimnym węglem aktywnym. Następnie kolumny odłącza się i przedmuchuje je przegrzaną parą. Wskutek ogrzania zatrzymane pary benzenu uchodzą teraz z kolumny. Tą metodą w dużej gazowni odzyskuje się dziennie 50—60 ton benzenu.

Reasumując wyniki naszych doświadczeń, warto pamiętać o adsorbcyjnych właściwościach węgla. Jeżeli więc chcesz oczyścić jakiś związek organiczny lub też odbarwić ciecz, warto zaprząc do pomocy węgiel aktywny. Po prostu do oczyszczanej cieczy dodaj węgla, całość starannie wymieszaj i przesącz.

Z węgla aktywnego zwłaszcza granulowanego, wykonać można proste, lecz sprawne filtry do oczyszczenia wody oraz pochłaniacze par rozpuszczalników i kwasów.

Węgiel aktywny własnej produkcji

Po pierwsze musisz zdobyć jakieś metalowe naczynie, np. stary garnek żeliwny. Garnek ten trzeba obmurować tak, aby pod nim powstało palenisko.

Do takiej retorty wkłada się w pozycji pionowej drewno sosnowe połupane na kawałki o przekroju ok. 10 cm^2. Z kolei retortę zamknij metalową pokrywką z otworem średnicy 5—7 cm. W celu uszczelnienia krawędzie pokrywy oblep gliną.

Teraz pod retortą rozpal ogień. Po około godzinie ogrzewania z otworu pokrywy poczną uchodzić gazy, które zapal. Od tej chwili ogrzewanie retorty powinno trwać jeszcze 2—3 godziny. Następnie pozwól, aby ogień powoli wygasł, a retorta ostygła.

Z zimnej już retorty wyjmij zwęglone drewno, pokrusz je na kawałki i przemywaj tak długo wodą, aż papierek lakmusowy zanurzony w przesączu przestanie się barwić na niebiesko.

Pytasz po co ta zabawa z przemywaniem?

Przemywanie wodą ma za zadanie usunięcie z węgla tlenków metali alkalicznych, głównie potasu, których obecność wywołuje alkalizację roztworów.

Tak otrzymany węgiel możesz nazwać „nieco" aktywnym!

Widzę, że Cię to oburzyło.

Czym bowiem różni się ten węgiel od prawdziwego aktywnego? — pytasz.

Na oko niczym. W rzeczywistości jednak stopniem rozwinięcia powierzchni — 1 g zwykłego, a więc takiego jak Twój, węgla drzewnego posiada powierzchnię około 6—8 m^2. Natomiast 1 g węgla opuszczającego specjalny piec do aktywacji posiada powierzchnię 700—800 m^2.

Kręcisz z powątpiewaniem głową, bo wydaje się, że jest to wprost nieprawdopodobne, a jednak zapewniam Cię, podane powyżej liczby są zupełnie ścisłe, gdyż stanowią wynik precyzyjnych pomiarów. Im bardziej rozwinięta zostanie powierzchnia węgla, tym lepsze będzie on posiadał własności adsorbcyjne.

Podczas aktywacji węgla polegającej na ogrzewaniu do 800°C i działaniu pary wodnej, w jego kawałeczkach powstają trzy rodzaje kapilar. Duże makrokapilary, które można porównać do arterii przelotowych w mieście, kapilary pośrednie stanowiące jak gdyby sieć ulic oraz mikrokapilary, czyli coś w rodzaju bram przejściowych ślepych uliczek i różnych zaułków.

Właściwości absorbcyjne węgla zależą przede wszystkim od ilości wytworzonych kapilar pośrednich. Te wła-

śnie ulice pełne skrzyżowań i zakrętów, dzięki swej ogromnej powierzchni, są w stanie zatrzymać, adsorbować, stosunkowo wielkie ilości par gazów i ciał stałych.

Uciążliwa, lecz i pożyteczna

Mieszkańcy Śląska oraz innych silnie uprzemysłowionych ośrodków wiedzą, jak wygląda bielizna suszona na dworze lub biała męska koszula już po paru godzinach przebywania na ulicy. Czarny pył i sadza pokrywają nieustannie każdy przedmiot, każdy centymetr kwadratowy przestrzeni. Umycie rąk zabrudzonych mocno sadzą, to iście syzyfowa praca. Czarna obwódka przesuwa się stopniowo z nadgarstka coraz dalej i dalej, aż dochodzi do łokcia. Mówimy wówczas — ,,ach, ta tłusta sadza''.

Co prawda określenie sadzy jako tłustej jest jawnym nonsensem, bowiem stanowi ona czyściutki, bezpostaciowy węgiel, ale powiedzenie takie trafnie ilustruje zachowanie się wody wobec sadzy. Po prostu, tak samo jak i tłuszcze, jest przez wodę niezwilżana, stąd właśnie to ,,uciekanie'' czarnej obwódki na rękach podczas mycia.



Z jednej strony sadza jest utrapieniem mieszkańców miast, z drugiej zaś istnieją specjalne zakłady produkujące przez niecałkowite spalanie węglowodorów, setki ton sadzy rocznie. Głównymi odbiorcami sadzy jest przemysł gumowy, farb i lakierów oraz past.

W domowych warunkach z sadzy wykonać możesz dobry tusz kreślarski, jak też i pastę do butów.

A oto przepis na czarny tusz kreślarski.

Na początku wykonaj tzw. roztwór podstawowy. Jego skład jest następujący:

boraks	2,5	g
woda destylow.	12	g
szelak	12	g.

W podanej ilości wody rozpuść na ciepło boraks. Gdy cała ilość boraksu już się rozpuści, wsyp drobno sproszkowany szelak i gotuj na wolnym ogniu, aż szelak rozpuści się całkowicie. W czasie gotowania część wody



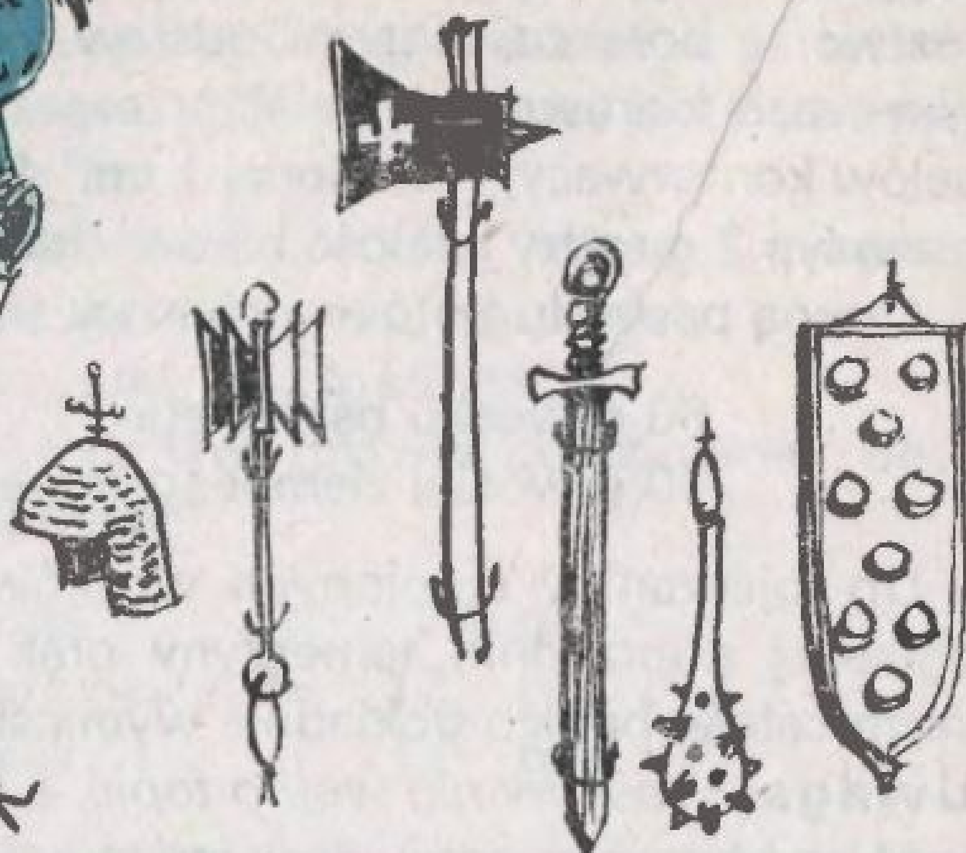
zwykle wyparuje, musisz więc dolać 10—15 cm^3 wody destylowanej. Gdy szelak rozpuści się już w wodnym roztworze boraksu, roztwór odstaw na 24 godziny. Po tym czasie klarowny płyn zlej, przesącz przez bibułę i dla celów konserwacyjnych dodaj 1 cm^3 40% formaliny. Teraz wsyp 2 g sadzy i całość bardzo dokładnie wymieszaj.

Czarną pastę do butów otrzymasz stapiając:

60 g wosku pszczelego
40 g wosku ziemnego (cerezyna).

Do mieszaniny stopionych wosków dodaj 250 cm^3 ogrzanej poprzednio terpentyny oraz 12 g sadzy, po czym całość bardzo dokładnie wymieszaj.

Uwaga: *Wosków nie wolno topić, a terpentyny ogrzewać na otwartym ogniu, lecz jedynie w naczyniu na łaźni wodnej.*

Fe ŻELAZO

Gęstość
7,86 g/cm³

Ferrum

Temp. topnienia	Temp. wrzenia
1535°C; 1808 K	3000°C; 3273 K

Wartościowość
II, III

Zanim zaczniemy serię rozmaitych doświadczeń z pierwiastkiem o symbolu Fe, musisz zapamiętać, że w zasadzie jedynie my, chemicy, mamy do czynienia z żelazem.

Natomiast substancja, z którą stykamy się na co dzień (ale już poza laboratorium) i o której w mowie potocznej mówi się „żelazo", jest już w rzeczywistości stalą. Chemicznie czyste żelazo spotyka się bardzo rzadko i nie ma ono praktycznie żadnego zastosowania. Ogromne natomiast znaczenie mają wszelkie stopy żelaza z węglem, krzemem oraz innymi metalami, ogólnie zwane ***stalami***.

Dawną metodą alchemików

Zajmiemy się teraz otrzymywaniem bardzo ciekawego związku, z którym wykonamy następnie kilka doświadczeń. Związkiem tym jest ***żelazocyjanek potasu*** $K_4[Fe(CN)_6]$, tworzący duże żółte kryształy. W technice związek ten otrzymuje się przez działanie ***cyjankiem potasu KCN***, na ***wodorotlenek żelaza (II)*** $Fe(OH)_2$. Nie potrzebuję chyba wyjaśniać, iż metoda ta jest „raczej" nie do przyjęcia w domowym laboratorium. Dlatego też proponuję zastosować stary sposób, którym posługiwali się jeszcze alchemicy. Uprzedzam Cię jednak z góry, iż reakcję, którą zaraz opiszę, *trzeba koniecznie przeprowadzać na wolnym powietrzu lub na palenisku pieca, w przeciwnym bowiem razie bardzo „niemiły"* zapach wypłoszy nie tylko domowników, ale i mieszkańców najbliższej okolicy.

Tak więc do małej metalowej puszki wsyp:

10 g suszonej krwi, pokrojonej suchej skóry lub kopyt bydlęcych.
10 g węglanu potasu K_2CO_3.
5 g opiłek stalowych.

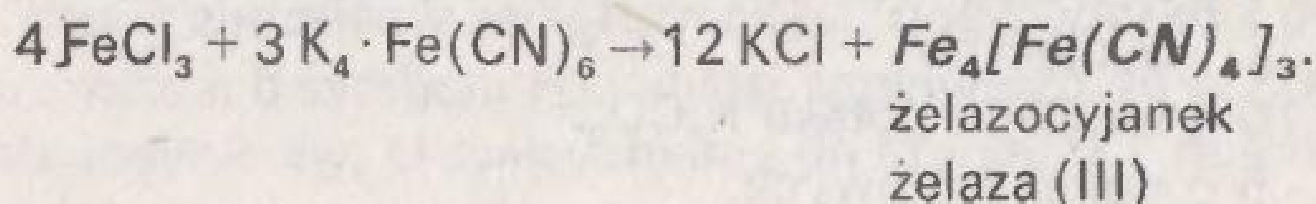
Po dokładnym wymieszaniu, pudełko przykryj pokrywką i ogrzewaj silnie przez około 30 minut. Reakcjom zachodzącym w pudełku, dzięki którym powstaje żelazocjanek potasu towarzyszy wydzielanie się bardzo, ale to bardzo przykrych dla ludzkiego powonienia zapachów.

Po skończonym ogrzewaniu zawartość puszki ostudź, przełóż do dużej zlewki, wlej 50 cm^3 wody i stale mieszając ogrzewaj całość do zagotowania. Następnie roztwór na gorąco przesącz, aby oddzielić go od nieprzereagowanych resztek.

Otrzymany roztwór zatężaj przez odparowanie wody tak długo, aż poczną się już tworzyć pierwsze kryształy. Wówczas roztwór odstaw do krystalizacji. Zebrane następnego dnia kryształy trzeba jeszcze raz przekrystalizować w celu ich oczyszczenia.

No a teraz, pełen chwały ze zrealizowania tego alchemicznego przepisu, możesz przystąpić do doświadczeń z otrzymanym związkiem. A więc po pierwsze przekonasz się na drodze eksperymentu, że żelazocjanek potasu jest bardzo czułym odczynnikiem pozwalającym bezbłędnie wykrywać jony Fe^{3+}.

W probówce napełnionej do połowy wodą rozpuść jeden kryształek $K_4[Fe(CN)_6]$ i dodaj do środka odrobinę roztworu $FeCl_3$ lub $Fe(NO_3)_3$. Po dodaniu którejkolwiek z soli żelaza trójwartościowego (kationy Fe^{3+}) powstaje natychmiast błękitny osad ***żelazocyjanku żelaza (III):***



$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4 \cdot Fe(CN)_6 \rightarrow 12\,KCl + \boldsymbol{Fe_4[Fe(CN)_4]_3}.$$

żelazocyjanek
żelaza (III)

Żelazocyjanek żelaza (III) zwany potocznie *błękitem pruskim* lub *błękitem berlińskim*, jest wysoko cenionym pigmentem stosowanym przy wyrobie farb i tuszy.

A więc przypominam raz jeszcze: ***żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$*** reaguje jedynie z solami żelaza trójwartościowego. Możesz zresztą spróbować dodać np. $FeSO_4$, a błękitu pruskiego nie otrzymasz.

Odczynnik na kationy Fe^{2+}

A teraz uwaga. Wykonasz odczynnik, który umożliwi Ci wykrywanie tylko soli żelaza dwuwartościowego, czyli kationów Fe^{2+}. Odczynnikiem tym będzie ***żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6]$***. Związek ten tworzy kryształy barwy krwistej.

Aby otrzymać $K_3[Fe(CN)_6]$, w 20 cm^3 wody rozpuść 2,6 g żelazocyjanku potasu. Po rozpuszczeniu się tych żółtych kryształków dodaj 0,5 cm^3 10% HCl, po czym małymi porcjami wkraplaj 0,5 g $KMnO_4$ rozpuszczone w 30 cm^3 wody. Po 10 minutach mieszania pobierz 1 cm^3 roztworu, rozcieńcz go w pół probówki wody, po czym dodaj parę kropli $FeCl_3$. Jeżeli wytrąci się znany Ci już błękit pruski, oznacza to, że reakcja utleniania jeszcze nie zaszła całkowicie i roztwór należy jeszcze mieszać przez 20—30 minut. Reakcję utleniania uznajemy za skończoną, gdy próbka roztworu po dodaniu $FeCl_3$ (czyli kationów Fe^{3+}) nie daje już osadu błękitu pruskiego.

Teraz roztwór musisz zobojętnić. W tym celu najlepiej jest dodawać małymi porcjami drobno zmieloną kredę. Kredy dodawaj tyle, aż rotzwór przestanie się burzyć na

skutek wydzielania gazowego ***dwutlenku węgla:***



$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO\uparrow.$$

Po zobojętnieniu, roztwór przesącz, zagęść przez odparowanie wody i odstaw do krystalizacji. Następnego dnia zbierzesz krwistoczerwone kryształy ***żelazocyjanku potasu*** $\boldsymbol{K_3[Fe(CN)_6]}$. Z ich pomocą wykryjemy zaraz kationy Fe^{2+}.

W probówce napełnionej do połowy wodą rozpuść jeden niewielki czerwony kryształek żelazicyjanku potasowego, po czym dodaj parę kropel roztworu soli żelaza dwuwartościowego, a więc np. $FeSO_4$ lub $FeCl_2$. W probówce natychmiast wytrąci się błękitny osad ***żelazicyjanku żelaza (II)*** $\boldsymbol{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$



$$3\,FeSO_4 + 2\,K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3\,K_2SO_4 + Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Niebieski ten osad zwany jest od nazwiska odkrywcy, *błękitem Turnbulla.*

Ponieważ omawialiśmy tu dwa bardzo podobne związki dające z różnymi solami żelaza takie same na oko osady błękitów, nie zawadzi dokonać małego podsumowania:

a) ***żelazocyjanek potasu*** $\boldsymbol{K_4[Fe(CN)_6]}$ (kryształy żółte) reaguje jedynie z kationami Fe^{3+}, dając błękit pruski, czyli ***żelazocyjanek żelaza (III)*** $\boldsymbol{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$;

b) ***żelazicyjanek potasu*** $\boldsymbol{Fe_3[Fe(CN)_6]}$ (kryształy czerwone), reaguje jedynie z kationami Fe^{2+}, dając *błękit Turnbulla*, czyli ***żelazicyjanek żelaza (II)*** $\boldsymbol{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$.

„Chemiczna roślinka"

Do probówki napełnionej ok. 5% roztworem ***siarczanu miedzi (II) $CuSO_4$***, wrzuć jeden, ale dosłownie jeden i do tego możliwie niewielki, kryształek żółtej soli ***żelazocyjanku potasu $K_4[Fe(CN)_6]$***. Probówkę umieść na stojaczku na tle białej kartki papieru i obserwuj zachowanie się kryształka. Początkowo panuje pozorny bezruch.

Ale oto już po paru minutach na powierzchni kryształka poczną się tworzyć jakieś jasne małe wypustki, niby kiełki. Rosną one w oczach i pną się ku górze. Baczna obserwacja ujawni Ci, iż wzrost ten odbywa się jakby skokowo.

Oglądane zjawisko polega na tworzeniu się na powierzchni kryształka nierozpuszczalnej w wodzie błonki ***żelazocyjanku miedzi (II) $Cu_2[Fe(CN)_6]$***. Błonka ta o barwie czerwonobrązowej odznacza się doprawdy przedziwnymi właściwościami. Mianowicie możemy ją porównać do sieci na ryby. Przez oczka sieci woda przechodzi swobodnie, natomiast ryby w oczkach się nie mieszczą. Rybami w naszym doświadczeniu są jony zawarte w roztworze. Przez półprzepuszczalną błonę żelazocyjanku miedzi (II) przenikają swobodnie cząsteczki wody.

Błonka się stopniowo nadyma, pęcznieje, aż wreszcie pęka. Wylewający się wówczas roztwór żelazocyjanku potasu, reagując z siarczanem miedzi (II), wytwarza następny pęcherzyk otoczony półprzepuszczalną błonką. Woda przenika przez błonkę i cykl powtarza się. Stąd

właśnie pochodzi obserwowany przez nas skokowy wzrost chemicznej roślinki.

Od nazwiska badacza błon półprzepuszczalnych, błonka żelazocyjanku miedziowego zwana jest komórką Traubego.

Efekt uzyskasz lepszy, jeżeli probówkę lub małą zleweczkę z „chemiczną roślinką" podświetlisz światłem żółtym lub czerwonym.

Żelazo w służbie fotografii

Teraz we własnym zakresie wykonasz światłoczuły papier, na którym można będzie kopiować rysunki wykonane na kalce. Podstawową substancją takiego papieru będą światłoczułe związki żelaza.

Potrzebne Ci będą 3 g kwasu szczawiowego, 6 g ***chlorku żelaza (III)*** $FeCl_3$, oraz 250 cm^3 wody destylowanej. Podaną ilością odczynników można pokryć około 10 m^3 papieru. Aby otrzymać dobre wyniki, musisz baczną uwagę zwrócić na gatunek papieru. Do tych celów najlepiej się nadaje biały, gładki papier bezdrzewny, np. maszynowy.

Wszystkie zabiegi związane z wykonywaniem papieru światłoczułego musisz przeprowadzać przy czerwonym świetle.

Tak więc zaczniesz od pokrojenia papieru na żądane formaty. Następnie bierzesz papier, pinezki, gładką deskę, kłębuszek waty, kawałeczek gazy i udajesz się do zaciemnionego pokoju. Tu napinasz na deskę obok sie-

bie 2—3 arkusiki papieru, po czym, już przy czerwonym świetle, w 250 cm^3 wody destylowanej rozpuścisz 3 g kwasu szczawiowego i 6 g chlorku żelazowego. W tym czasie przygotowujesz tampon z waty owiniętej gazą. Gdy składniki są już rozpuszczone, roztwór dokładnie wymieszasz i zwilżysz nim tampon, aby następnie za jego pomocą pokryć arkusze napięte na desce. Papiery trzeba powlekać cienko, lecz równomiernie, tak aby nie pozostały żadne wolne miejsca.

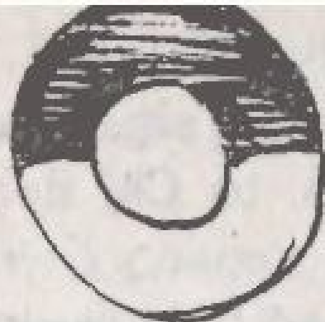
Po 15 minutach arkusze zdejmij, zawieś za pomocą spinaczy na przygotowanym do tego celu sznurku, a na deskę napnij następne arkusze.

Pokrytych arkuszy nie należy całkowicie wysuszać, gdyż wówczas się poskręcają. Jeszcze lekko wilgotne ułóż jeden na drugim przekładając je tekturką, a cały stos przyciśnij ciężkim przedmiotem. Po 12 godzinach takiego suszenia, gotowe już arkusze — w celu ochrony przed światłem — zawiń w parę warstw ciemnego papieru.

Do kopiowania na Twoim papierze nadają się rysunki wykonane na kalce kreślarskiej czarnym tuszem lub czarną farbą.

Taki rysunek na kalce połóż napisem do góry na arkuszu papieru, całość przyciśnij czystą szybą szklaną lub kawałkiem całkowicie przezroczystego tworzywa i wystaw na działanie słońca przez 15 minut. Gdy dzień jest pochmurny, naświetlanie światłem dziennym powinno trwać całą godzinę. Możesz też kopiować rysunek naświetlając przez 20 minut żarówką 100 W z odległości 30 cm, poprzez kalkę kreślarską w celu otrzymania światła rozproszonego.

Po naświetleniu arkusz światłoczułego papieru wywołuje się przez 15 minut w wodzie. Wywoływanie można już, ma się rozumieć, wykonać przy świetle dziennym. Podsuszone arkusze przyciska się deską i tak ostatecznie dosusza. Po wysuszeniu otrzymasz ciemnobrązowe linie na białym tle.





PRZED ROZSTANIEM SIĘ

Jak zawsze w takich przypadkach zadajesz pytanie:

— I co dalej?

24 rozdziały tej książeczki „połknąłeś" jednym tchem i już rozglądasz się za nową tego typu książeczką.

Czy jednak nie na szybko, mój bohaterze?

Bardzo jestem ciekaw, ile też doświadczeń tu opisanych nie tylko przeczytałeś, ale i wykonałeś: 40—50%?, a może tylko 20%?

Zastanów się i tak bez oszukiwania powiedz, co było powodem niepowodzeń oraz tak małej ilości wykonanych doświadczeń.

Mówisz, że kłopoty z odczynnikami.

To nic nowego, mój drogi, borykają się z nimi wszyscy amatorzy eksperymentu. Owszem, to Cię tłumaczy, ale nie w takim wysokim procencie.

A może same opisy doświadczeń były trudniejsze?

Zgodnie z zapowiedzią we wstępie, w opisach doświadczeń pomijałem sprawy proste, elementarne. Czy więc aby lenistwo i wygodnictwo nie były tu powodem niewykonania przez Ciebie tylu aż doświadczeń?

Ja nie będę Cię stale prowadził za rączkę, musisz po nabraniu wprawy na prostszych doświadczeniach sam próbować wypływać na nieco szersze wody. Wydaje mi się, że powinieneś być już na to przygotowany.

Jeśli więc ambitnie zapragniesz rozszerzyć jeszcze swoje wiadomości o poznanych pierwiastkach i ich związkach, to radzę Ci korzystać z takich książek:

H. Aurich: *Laboratorium życia.* WP

N. Bellen; A. Gutorska: *Poradnik laboranta chemika,* WNT

Z. Dobkowska, K. M. Pazdro: *Szkolny poradnik chemiczny,* WSiP

I. Eichstaedt: *Księga pierwiastków,* WP

J. Gancarz: *Cukry,* WSiP

W. Gołembowicz: *Chemia w rondlu,* NK

E. Grosse, Ch. Weissmantel: *Z chemią za pan brat,* Iskry

A. Hulanicki: *Chemia wokół nas,* WP

R. Kapuściński: *Zbiór doświadczeń na zajęcia pozalekcyjne z chemii,* WSiP

R. Kapuściński: *Wędrówka w krainę chemii,* WSiP

R. Kapuściński: *Chemia czterech żywiołów,* WSiP
S. Leszczyński: *Technika w służbie wielkiej chemii,* PZWS
Mały słownik chemiczny, WP
K. Maślankiewicz: *Surowce chemiczne,* Wyd. Geologiczne
H. Raaf: *Chemia całkiem prosta,* WNT
J. Rudolph: *Chemia popularna,* WP
J. Stobiński: *Człowiek i chemia,* NK
J. Stobiński: *Chemia i życie,* NK
J. Stobiński: *Chemiczne laboratoria Natury,* NK
B. Wadwicz: *Galeria pierwiastków,* WP
W. Wawrzyszek: *Twórcy chemii,* PWT
K. Wesołowski: *Metale w służbie człowieka,* WP

Ponadto gorąco polecam Ci lekturę miesięcznika „*Młody Technik*". W ostatecznym przypadku, gdy żadna z możliwych książek nie pozwoli Ci na rozwiązanie Twoich niejasności, gdy zaistnieje poważna potrzeba porozumienia się ze mną, pisz proszę do Działu Łączności z Czytelnikami redakcji miesięcznika „*Młody Technik*", Warszawa, ul. Spasowskiego 4, a obiecuję Ci, że otrzymasz odpowiedź.

ALFABETYCZNY SPIS PIERWIASTKÓW

z podaniem kolejno nazwy pierwiastka, symbolu, liczby atomowej, masy atomowej, roku odkrycia, nazwiska odkrywcy oraz procentu wagowego zawartości w skorupie ziemskiej grubości 16 km

Aktyn	Ac	89	227	1899	Debierne	$6{,}1\times10^{-14}$
Ameryk	Am	95	243	1946	Seaborg	nieznany
Antymon	Sb	51	121,75	—	nieznany	$6{,}5\times10^{-5}$
Argon	Ar	18	39,95	1894	Ramsay, Raleigh	$3{,}6\times10^{-4}$
Arsen	As	33	74,92	1250	Alb. Magnus	$5{,}5\times10^{-4}$
Astat	At	85	210	1940	Corson, Mackenzie	3×10^{-24}
Azot	N	7	14,01	1777	Scheele	0,03
Bar	Ba	56	137,34	1808	Davy	0,026
Berkel	Bk	97	247	1950	Seaborg, Ghiorso, Thompson	nieznany
Beryl	Be	4	9,01	1828	Wöhler	5×10^{-4}
Bizmut	Bi	83	208,98	XVIII w.	Pott, Bergman	2×10^{-5}
Bor	B	5	10,81	1808	Gay-Lussac, Davy, Thénard	0,0014
Brom	Br	35	79,90	1826	Balard	6×10^{-4}
Cer	Ce	58	140,12	1803	Klaproth	0,0043
Cez	Cs	55	132,90	1860	Bunsen, Kirchhoff	$6{,}5\times10^{-4}$
Chlor	Cl	17	140,12	1774	Scheele	0,19
Chrom	Cr	24	51,99	1797	Vauquelin	0,019
Cyna	Sn	50	118,69	—	nieznany	0,0035
Cynk	Zn	30	65,37	XVII — XVIII w.	nieznany	0,012
Cyrkon	Zr	40	91,22	1824	Berzelius	0,021
Dysproz	Dy	66	162,50	1886	Boisbaudran	$4{,}2\times10^{-10}$
Einstein	Es	99	254	1952	Seaborg, Thompson, Ghiorso	nieznany
Erb	Er	68	167,26	1843	Mosander	$2{,}3\times10^{-4}$
Europ	Eu	63	151,96	1901	Demarcay	$9{,}9\times10^{-5}$
Ferm	Fm	100	253	1952	Seaborg...	nieznany
Fluor	F	9	19	1886	Moissan	0,027

Fosfor	P	15	30,97	1669	H. Brand	0,09
Frans	Fr	87	223	1939	Persy	$1,3 \times 10^{-21}$
Gadolin	Gd	64	157,25	1880	Marignac	$5,9 \times 10^{-4}$
Gal	Ga	31	69,72	1875	L. de Boisbaudran	0,0014
German	Ge	32	72,59	1886	Cl. Winkler	$5,6 \times 10^{-4}$
Glin	Al	13	26,98	1827	Wöhler	7,57
Hafn	Hf	72	178,49	1922	Coster, Hevesy	$4,2 \times 10^{-4}$
Hel	He	2	4,00	1868	Lockyer	$4,2 \times 10^{-7}$
Holm	Ho	67	164,93	1879	Clave	$1,1 \times 10^{-4}$
Ind	In	49	114,82	1863	Reich, Richter	$1,10^{-5}$
Iryd	Ir	77	192,2	1804	Tennant	1×10^{-7}
Iterb	Yb	70	173,04	1878	Marignac	$2,5 \times 10^{-4}$
Itr	Y	39	88,90	1794	Gadolin	0,0026
Jod	I	53	126,90	1811	Courtois	6×10^{-5}
Kadm	Cd	48	112,40	1817	Stromeyer	3×10^{-5}
Kaliform	Cf	98	249	1950	Seaborg, Ghiorso, Ha-	
					milton, Thompson	nieznany
Kiur	Cm	96	247	1946	Seaborg, James, Mor-	
					gan, Ghiorso	nieznany
Kobalt	Co	27	58,93	1735	Brandt	0,0037
Kurczatow	Ku	104				
Krypton	Kr	36	83,80	1898	Ramsay, Travers	$1,9 \times 10^{-8}$
Krzem	Si	14	28,08	1823	Berzelius	25,8
Ksenon	Xe	54	131,30	1898	Ramsay	$2,4 \times 10^{-9}$
Lantan	La	57	138,91	1839	Mosander	0,0017
Lorens	Lr	103	257	1961	Ghiorso, Sikkeland,	
					Larsh, Latimer	nieznany
Lit	Li	3	6,94	1817	Arfevedson	0,006
Lutet	Lu	71	174,97	1905	Auer v. Welsbach	7×10^{-5}
Magnez	Mg	12	24,31	1808	Davy	1,94
Mangan	Mn	25	54,94	1774	Ghan	0,085
Mendelew	Md	101	256	1955	Ghiorso (USA)	nieznany
Miedź	Cu	29	63,55	3500	lat przed naszą erą? Egipt?	0,01
Molibden	Mo	42	95,94	1782	Hjelm	0,0014
Neodym	Nd	60	144,24	1885	A. v. Welsbach	0,0022
Neon	Ne	10	20,18	1898	Ramsay	5×10^{-7}

Neptun	Np	93	237	1940	McMillan, Abelson	4×10^{-17}
Nikiel	Ni	28	58,71	1751	Cronstedt	0,013
Niob	Nb	41	92,91	1801	Hatchett (Ross 1844)	0,0019
Nobel	No	102	254	1957	Zespół Instytutu Nobla w Sztokholmie	nieznany
Ołów	Pb	82	207,19	3400	przed naszą erą? Egipt?	0,0018
Osm	Os	76	190,2	1804	Tennant	1×10^{-6}
Pallad	Pd	46	106,4	1803	Wollaston	1×10^{-6}
Platyna	Pt	78	195,09	1750	Watson (1750?) Wood (1741?)	5×10^{-7}
Pluton	Pu	94	242	1941	Seaborg, Kennedy, McMillan, Wahl	2×10^{-19}
Polon	Po	84	210	1898	Piotr i Maria Curie	$21,\times10^{-14}$
Potas	K	19	39,10	1807	Davy	2,4
Prazeodym	Pr	59	140,91	1885	A. v. Welsbach	$5,2\times10^{-4}$
Promet	Pm	61	147	1926	Coryell, Glendenin	nieznany
Protaktyn	Pa	91	231	1917	Hahn, Meitner	$9,0\times10^{-11}$
Rad	Ra	88	226	1898	M. Curie-Skłodowska	$9,5\times10^{-11}$
Radon	Rn	86	222	1900	Dorn (Ramsay 1904)	$6,2\times10^{-16}$
Ren	Re	75	186,2	1925	J. i W. Noddack	1×10^{-7}
Rod	Rh	45	102,90	1803	Wollaston	1×10^{-7}
Rtęć	Hg	80	200,59	—	nieznany	4×10^{-5}
Rubid	Rb	37	85,47	1860	Bunsen, Kirchhoff	0,0029
Ruten	Ru	44	101,07	1844	Claus	2×10^{-6}
Samar	Sm	62	150,35	1879	L. de Boisbaudran	6×10^{-4}
Selen	Se	34	78,96	1817	Berzelius	8×10^{-5}
Siarka	S	16	32,06	—	nieznany	0,048
Skand	Sc	21	44,96	1879	Nilson	$5,1\times10^{-4}$
Sód	Na	11	22,99	1807	Davy	2,64
Srebro	Ag	47	107,87	—	nieznany	1×10^{-5}
Stront	Sr	38	87,62	1808	Davy	0,014
Tal	Tl	81	204,37	1861	Grookes	3×10^{-5}
Tantal	Ta	73	180,95	1802	Ekeberg	8×10^{-4}
Technet	Tc	43	99	1937	Perrier, Segre	nieznany
Tellur	Te	52	127,60	1782	M. v. Reichnestein	1×10^{-6}
Terb	Tb	65	158,92	1843	Mosander	$8,5\times10^{-5}$

Tlen	O	8	15,99	1774	Scheele, Pristley	49,4
Tor	Th	90	232,04	1828	Berzelius	0,011
Tal	Tm	69	168,93	1879	Cleve	$1,9\times10^{-5}$
Tytan	Ti	22	47,90	1825	Berzelius	0,41
Uran	U	92	238,03	1789	Klaproth	$2,9\times10^{-9}$
Wanad	V	23	50,94	1830	Sefström (de Rio 1801)	0,014
Wapń	Ca	20	40,08	1808	Davy	3,39
Węgiel	C	6	12,01	—	nieznany	0,087
Wodór	H	1	1,01	1766	Cavendish	0,88
Wolfram	W	74	183,85	1783	d'Elhuyar	0,0064
Złoto	Au	79	196,97	—	nieznany	5×10^{-7}
Żelazo	Fe	26	55,85	—	nieznany	4,7

UKŁAD OKRESOWY

1 H 1,01								
3 Li 6,94	4 Be 9,01							
11 Na 22,99	12 Mg 24,31							
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 51,99	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Te 99,00	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91
55 Cs 132,91	56 Ba 137,34	57—71 *)	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,20	76 Os 190,20	77 Ir 192,20
87 Fr 223,00	88 Ra 226,05	89—103 **)	104 Ku					

*) Lantanowce
**) Aktynowce

57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 145,00	62 Sm 150,35
89 Ac 227,00	90 Th 232,04	91 Pa 231,00	92 U 238,03	93 Np 237,00	94 Pu 242,00

PIERWIASTKÓW

								2 He 4,00
			5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 15,99	9 F 18,99	10 Ne 20,18
			13 Al 26,98	14 Si 28,08	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,37	31 Ga 69,71	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
46 Pd 106,40	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
78 Pt 195,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po 210,00	85 At 210,00	86 Rn 222,00

63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,59	67 Ho 164,93	68 Ei 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
95 Am 243,00	96 Cm 247,00	97 Ek 247,00	98 Cf 251,00	99 Es 254,00	100 Fm 253,00	101 Md 256,00	102 No 253,00	103 Lr 257,00

Spis rozdziałów